ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRUHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

JUBELBAND WALTHER NERNST

110. BAND

MIT 130 FIGUREN IM TEXT

X/313 J.

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1924

Ausgegeben am 25. Juni 1924

Printed in Germany

Soeben erschien:

KOHLENCHEMIE

ENTSTEHUNG · CHEMISCHES VERHALTEN UND UNTERSUCHUNG DER KOHLEN

Von

Dr. H. Strache und **Dr.-Ing. R. Lant**

o. ö. Professor a. d. Technischen Hochschule in Wien

Assistent a. d. Technischen Hochschule in Wien

XVI und 690 Seiten mit 52 Abbildungen und 1 Tafel

geh. Goldmark 24.—, geh. in Leinen Goldmark 26.—

Schon seit langem vermißte man an Stelle der veralteten Chemie der Kohle von Muck ein Werk, welches den in dem letzten Dezennium gemachten Fortschritten Rechnung trägt und nicht nur eine kritiklose Zusammenstellung von Literaturzitaten, sondern eine sachverständige Bearbeitung darstellt. Es ist deshalb sehr zu begrüßen, daß Professor Strache und Dr. Lant sich der Mühe unterzogen haben, ein Buch zu schaffen, welches bei aller Kürze doch vollständig die Chemie der Kohle behandelt, soweit dies nach den heutigen Kenntnissen möglich ist.

Es darf wohl angenommen werden, daß die ausgezeichnete Arbeit, welche Strache und Lant geleistet haben, allgemeine Anerkennung und Benutzung findet. Der umfassende Literaturnachweis verdient besondere Hervorhebung.

Franz Fischer.

Brennstoff-Chemie Nr. 5, Bd. 5.

Pfeiffer

Neue Quecksilber-Dampfstrahlpumpe

Liste No. 25 verlangen.

Ganz aus **Stahl** – D. R. P. angemeldet

Saugleistung:

15 Liter bis zum Aussetzen jeder Entladung in **10 Sekunden** vom Vorvakuum ab.

Vgl. Technische Physik, 1922, Heft 12; Physikalische Zeitschrift, 1922, pag. 463.

*

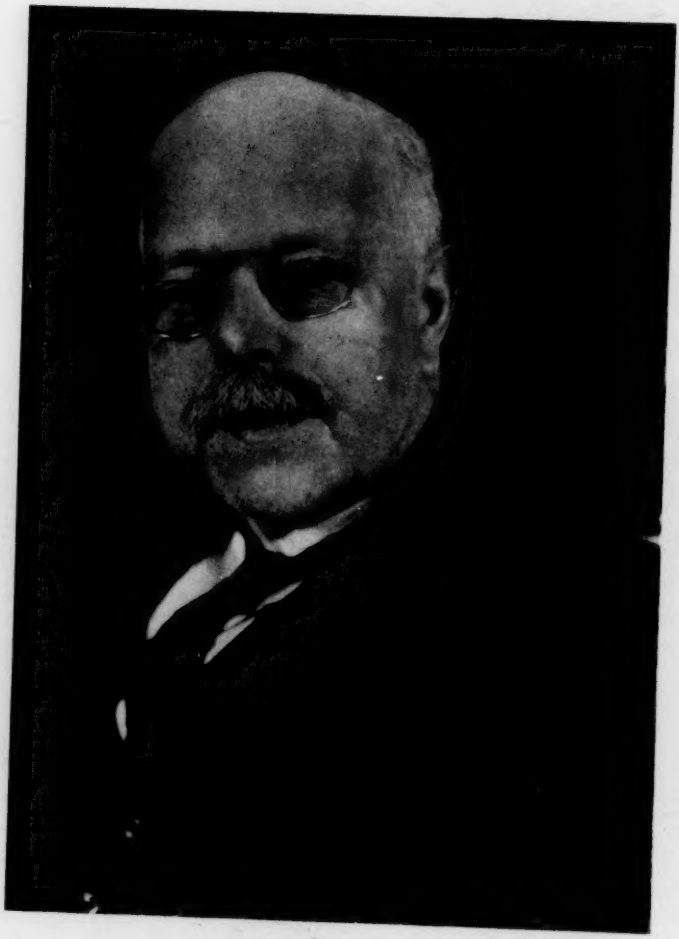
Hochvakuum-Pumpen D. R. P.

Vakua bis 1/1000000 mm Hg.

Saugleistung bis 60 cbm pro Stunde.

*

Arthur Pfeiffer, Wetzlar 14



W. Nernst.

JUBELBAND

WALTHER NERNST

DEM MEISTER IN FORSCHUNG UND LEHRE

ZUM SECHZIGSTEN GEBURTSTAGE

25. JUNI 1924

GEWIDMET

VON

SCHÜLERN UND FREUNDEN

Zur Kinetik der Makrokristallbildung in Wolfram durch Sammelkristallisation.

Von

H. Alterthum.

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 2. 24.)

Nach einer Nernstschen[1]) Fassung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik ist ein System bei konstant gehaltener Temperatur im Gleichgewicht, wenn die freie Energie ein Minimum ist. Als einfacher Spezialfall folgt daraus nach Curie[2]), dass ein Aggregat kleiner Kristalle erst dann stabil ist, wenn alle einzelnen Kristalle sich zu einem einzigen zusammengeschlossen haben. Die hier in Betracht kommende freie Energie ist nämlich lediglich solche der Oberfläche.

Dieser Satz konnte an Metallen bis heute noch nicht experimentell bestätigt werden. Es kann im Gegenteil sogar nach Czochralski[3]) für sicher gelten, dass polykristalline, aus der Schmelze erstarrte Metalle selbst bei längerem Erhitzen bis dicht unter den Schmelzpunkt ihre Kristallbegrenzungen nicht mehr ändern, falls keine Kaltbearbeitung stattgefunden hat. Dies liegt, wenn wir von unmittelbar kristallisationshemmend wirkenden, von Tammann[4]) in ihrer Bedeutung zuerst erkannten Zwischensubstanzen an den Kristallbegrenzungen vorläufig absehen wollen, offenbar daran, dass die Reaktionsgeschwindigkeit einmal [vgl. Nernst[5])] wegen der geringen Änderung der freien Energie

[1]) Theor. Chemie, 8.—10. Aufl., S. 30.
[2]) Bull. Soc. Min. **8**, 145 (1885).
[3]) Zeitschr. f. Met. **8**, 1 (1916).
[4]) Zeitschr. f. anorgan. u. allgem. Chemie **113**, 163 (1920).
[5]) Loc. cit. S. 754.

wenig gross ist und andererseits die für das Eintreten von Sammelkristallisation nötigen Zusammenstösse wegen der kleinen inneren Diffusion sehr geringen Häufigkeitswert haben dürften, so dass der Vorgang Polykristall-Einkristall praktisch unendlich langsam verläuft.

Man kann seine Geschwindigkeit von vornherein dadurch vergrössern, dass man die Dispersität der Polykristalle besonders steigert, also von sehr feinkörnigem Material ausgeht. Aus diesem Gedanken heraus ist das Verfahren von Orbig und Schaller[1]) zu verstehen, die [vgl. Gross und Blassmann[2])] durch Hindurchführen eines gespritzten Fadens aus kalandertem, d. h. kryptokristallinem Wolframpulver durch eine sehr heisse Zone längere Wolframkristalle züchten konnten. Hält man die Zieh- und damit die Erhitzungsgeschwindigkeit unter der Wachstumsgeschwindigkeit des einmal gebildeten Keimes, so bleibt die eine Phase hochdispers, bis sie dicht an den Keimkristall gelangt. Dabei spielt allerdings nach Böttger[3]) ein Zusatz von 1—2% Thoroxyd eine entscheidende, wenn auch unaufgeklärte Rolle.

Um analoge Erscheinungen auch an grobdispersem Material zu untersuchen und damit zu einem experimentellen Beweis des Curieschen Satzes zu gelangen bzw. dessen Nichtrealisierbarkeit festzustellen, wurde daher Wolfram als Ausgangsmaterial benutzt, dessen Neigung zur Bildung grosser Kristalle, allerdings ebenfalls nur unter Zusatz von Thoroxyd, dem Verfasser auch aus nicht veröffentlichten Untersuchungen der Hrn. K. Schröter und Dr. L. Mair bekannt war.

Da die in Frage stehende Kristallisations- bzw. Diffusionsgeschwindigkeit die Dimension einer Reaktionsgeschwindigkeit hat, so muss der Vorgang Polykristall-Einkristall um so besser völlig bis zum Einkristall verlaufen, wenn man möglichst hohe Temperatur und möglichst reine Oberflächen bei innigster Berührung wählt und das System unter diesen Umständen möglichst lange belässt.

Aus allen diesen Gründen wurde gewöhnliches, durch Reduktion von WO_3 gewonnenes hellgraues, grobkristallinisches Wolframpulver für die Versuche benutzt. Die Dispersität eines solchen Pulvers schwankt beträchtlich, ist jedoch innerhalb kleinerer Posten durch gutes Durchmischen leicht einheitlich zu erhalten. Es ist nicht homogen, d. h. es kommen in ihm praktisch Teilchen jeder Grösse vor. Aus diesem Pulver wurden Stäbe von 15 cm Länge und 7×7 mm Querschnitt in stählernen Pressformen mit einem Stempeldruck von 4000 kg/qcm gepresst. Diese

[1]) D. R. P. 291994.

[2]) Neues Jahrb. f. Mineralogie, Beil. **42**, 728 (1919).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **23**, 12 (1917).

noch sehr brüchigen und äusserst porösen Stäbe wurden bei 1350° C. ½ Stunde lang im Wasserstoffstrom zur Verbesserung des Zusammenhaltes gesintert und dann durch direkte Stromerhitzung in einer Wasserstoffatmosphäre mit einem Temperaturanstieg von 10 Minuten Dauer bis auf Temperaturen dicht am Schmelzpunkt erhitzt, wobei eine Schwindung ihres scheinbaren Volumens von etwa 15% stattfindet. Näheres über den zur Erhitzung verwendeten Apparat ist aus der Literatur ersichtlich[1]). Es sei nur erwähnt, dass die Stromstärke beim Durchschmelzen dieser Stäbe etwa 1800 Amp. bei etwa 6 Volt Spannung und die Wasserstoffgeschwindigkeit 400 l/Stunde betrug. Die Temperatur konnte pyrometrisch durch ein im Rezipienten angebrachtes Schauloch bestimmt werden. Wenn die eingangs erwähnten Überlegungen richtig sind, so müssen nach möglichst lange fortgesetzter Erhitzung eines dieser Stäbe bis dicht unter den Schmelzpunkt sich dessen Kristalle zu einem einzigen vereinigt haben. Die Kristallbegrenzungen, die an der Oberfläche nicht ohne weiteres erkennbar sind, können durch Anätzen mit einem Gemisch gleicher Teile 30%iger Ferricyankalilösung und 10%iger Ätznatronlösung sichtbar gemacht werden.

Beim ersten Versuch zeigte ein solcher Stab schon nach 2 Stunden die Bildung mehrerer grösserer Kristalle an voneinander entfernten Stellen, die bei weiterem Erhitzen so weit weiterwuchsen, bis das ganze kleinkristallinische Material des Stabes aufgezehrt und in sieben grosse Kristalle verwandelt worden war, deren jeder eine Länge von 1—2 cm hatte. Frei davon bleiben die nahe den Klemmen gelegenen Stellen wegen der dort herrschenden niedrigeren Temperatur. War auch noch nicht die Bildung eines einzigen Kristalls erreicht, so schien es im Hinblick darauf doch aussichtsreich, an dem beschriebenen Material auf die begonnene Art und Weise die Keimbildung und das Kristallwachstum näher zu untersuchen, beides Vorgänge, über die uns die Thermodynamik ihrem Wesen nach bekanntlich keine Auskunft zu geben vermag.

Unter einem Keim sei im folgenden immer ein solcher wenn auch noch kleiner Kristall verstanden, der sich durch seine Grössenordnung von den ihn umgebenden noch kleineren unterscheidet. Es wurde durch Erhitzen bis zu verschiedenen Zeiten, Anätzen und abermaliges kurzes Erhitzen die Zeit bis zur Bildung solcher Keime (= Keimzeit) in einzelnen Stäben bestimmt und ihre Abhängigkeit von der Temperatur und sonstigen Faktoren festgestellt. Die Keimzeit war innerhalb eines

[1]) Siehe Auerbach-Abegg, Handb. d. anorg. Chemie [IV], **1**, **2**, 724.

einheitlichen Metallpostens nahezu einheitlich, betrug z. B. bei 8 Stäben beim Erhitzen auf 3200° C.: 55, 65, 45, 65, 50, 60, 60, 70 Minuten bei einer Genauigkeit von 5 Minuten, also im Mittel 61 Minuten. Bei einem anderen Posten lag die durchschnittliche Keimzeit bei 180 Minuten bei entsprechenden Schwankungen, wieder bei einem anderen bei nur 40 Minuten und so fort. Ob diese Unterschiede auf der Verschiedenheit der Dispersität oder auf verschiedenen Reinheitsgraden bei den einzeln hergestellten Posten beruhen, konnte vorläufig nicht festgestellt werden. Es kamen unter den mehreren Hunderten im Laufe der Zeit zur Untersuchung gelangenden Wolframposten solche von einer Keimzeit von 10 Minuten bis zu 6 Stunden vor bei Versagern von etwa 5%.

Fig. 1. V = 30×

Es wurde versucht, ob diese grossen Kristalle, nachdem sie bis zu gegenseitiger Berührung gekommen waren, noch weiter zusammenwuchsen; dies war jedoch, wie durch mehrstündiges Erhitzen (bis zu 12 Stunden) und Vergleichen der Kristallumrisse vorher und nachher festgestellt werden konnte, nicht der Fall, d. h. es geht nur die Aufzehrung kleiner durch benachbarte erheblich grössere Kristalle vor sich. Das Wachsen eines solchen Keimes konnte in seinem Verlauf verfolgt werden und ist in den Fig. 1—5 wiedergegeben. Fig. 1 zeigt den Keim in seinem ersten makroskopisch beobachtbaren Stadium (30mal vergrössert); nach 4 Minuten hat er sich schon über einen beträchtlichen Bruchteil des Stabes ausgedehnt; Fig. 2 zeigt ihn jetzt mit dem ganzen Stab; nach zwei weiteren Minuten ist er im Querschnitt über den ganzen, der Länge nach über den halben Stab gewachsen, während an seinem linken Ende ein zweiter anders orientierter und daher andere Reflexion zeigender

Kristall entstanden und mit ihm zusammengestossen ist (Fig. 3); nach 4 Minuten ist die Kristallisation des Stabes fast völlig beendet (Fig. 4); das letzte Auswachsen (Fig. 5) erfolgt jedoch langsamer, weil die Enden des Stabes in den Klemmen kälter sind.

Fig. 2. $V = {}^2/_3\times$

Fig. 3. $V = {}^2/_3\times$

Fig. 4. $V = {}^2/_3\times$

Fig. 5. $V = {}^2/_3\times$

Fig. 6. $V = 7\times$

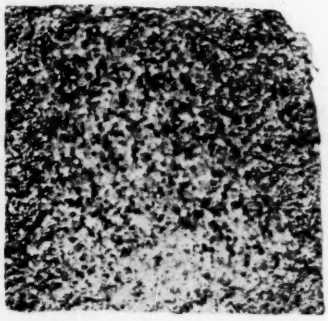


Fig. 7. $V = 7\times$

Der in Fig. 1 abgebildete Keim hatte sich erst nach einer Erhitzungszeit von 60 Minuten gebildet; vorher hatte nur eine allgemeine Kornvergröberung der vorher fast kryptokristallin gewesenen Körner stattgefunden, d. h. eine langsame Reifung der Kristalle, die bei einer Erhitzung von 10 Minuten Dauer auf 2700° C. in Fig. 6[1]) und auf 3100° C. in Fig. 7 dargestellt ist.

[1]) Fig. 6—14 sind, bis auf Fig. 11, Querschliffe.

Bei weiteren Versuchen zeigte es sich, dass die endgültige Zahl der Kristalle, aus denen die Stäbe zum Schluss bestanden, auch innerhalb der einzelnen Posten erheblich schwankte, und zwar zwischen 50 und 1, d. h. es kam auch gelegentlich vor, dass der ganze Stab aus einem einzigen Kristall bestand. Der Ursache dieser Schwankungen wurde systematisch nachgegangen. Dabei stellte es sich heraus, dass die Kristallzahl durch den Wasserdampfpartialdruck des als Schutzgas dienenden Wasserstoffs weitgehend und eindeutig zu beeinflussen war. Leitete man nämlich den Wasserstoff, dessen Strömungsgeschwindigkeit von 400 l/Stunde bei all diesen Versuchen beibehalten wurde, bei den einzelnen Stäben durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration bei Zimmertemperatur, so zeigte sich bei zunehmender Wasserdampfkonzentration eine Abnahme der endgültigen Kristallzahl bis auf 1 und bei noch höherem Wasserdampfpartialdruck ein Ausbleiben des Effektes, auch wenn die Erhitzungsdauer beliebig war. In untenstehender Tabelle sind die Kristallzahlen für die verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen bei einigen beobachteten Metallposten dargestellt.

Tabelle 1.

Wasserdampfdruck des Schutzgases, entsprechend einer Schwefelsäurekonzentration in %:	Zahl der entstandenen Kristalle bei Wolfram			
	1	2	3	4
100	30—40	~ 10	~ 3	~ 20
75	20—25	~ 4	0	~ 8
60	10—12	~ 2	0	~ 2
50	5—7	~ 1	0	~ 1
40	1—2	0	0	0
25	0	0	0	0

Wie man aus dieser Tabelle sieht, ist die Grösse der Abhängigkeit der Kristallzahl vom Wasserdampfdruck bei den verschiedenen Wolframposten verschieden; nur der Gang ist immer derselbe, d. h. Abnahme bis zu Null mit steigender Feuchtigkeit.

Es sei bemerkt, dass eine Abhängigkeit der Kristallzahl von der Temperatur bei konstanter Feuchtigkeit nicht nachgewiesen werden konnte, wie untenstehende Tabelle zeigt, sondern nur die Keimzeit mit sinkender Temperatur rapide wächst.

Tabelle 2.

$t°$ C.	Keimzeit in Minuten	Kristallzahl
3000	180	42
3100	110	37
3200	45	44

Es lässt sich also nach dieser Methode für jedes vorliegende Wolframpulver ein Wasserdampfpartialdruck feststellen, bei dem man zu nur einem einzigen grossen Kristall in jedem Stab gelangt. Nach dieser Methode wurden auch „Makrokristalle" in Stäben von grösseren Abmessungen als den hier angegebenen erhalten; man ist nur noch von der zur Erhitzung verfügbaren Stromstärke abhängig.

Die Begrenzungsflächen dieser Makrokristalle sind naturgemäss die der gepressten Stäbe, in denen sie wachsen. Es gelingt, ihre Kristallnatur dadurch zum Vorschein kommen zu lassen, dass man sie längere Zeit mit der oben beschriebenen Ätzlösung heiss behandelt. Sie zeigen dann die charakteristischen Abbauformen, nämlich zunächst runde, später immer ebener werdende Kristallflächen und -kanten, deren Lage zur Längsrichtung des ursprünglichen Stabes von der jeweils verschiedenen Lage der Kristallachsen zum Stabe abhängt. Die Kristalle spalten nach natürlichen Spaltflächen und zeigen hochglänzenden, meistens etwas muschligen Bruch. Diese letztere Eigenschaft beweist[1]) in Verbindung damit, dass die oben erwähnten Abbaukörper in ihrer Längsrichtung nicht immer genau gerade gerichtet sind, dass das Gitter dieser Kristalle nicht ideal ist. — Ferner treten an ihren Oberflächen Einsprenglinge auf, die entweder aus kleinen Einzelkristallen oder kleinkristallinem, nicht mit aufgezehrtem Haufwerk bestehen. Die Dichte der Kristalle ist 19·0—19·3. Es wurde die Dichteänderung eines polykristallinen Pressstabes bis zum Eintreten der Makrokristallbildung verfolgt und festgestellt, dass auch die Dichte des kleinkristallinischen Materials unmittelbar vorher schon 18·9—19·0 beträgt, so dass also bei der Einkristallbildung kein merklicher Dichtesprung erfolgt. Die Hohlräume zwischen den einzelnen Kristallen sind eben schon vorher verschwunden gewesen.

Was die Frage des Ortes der Keimbildung anbetrifft, so kann man natürlich einwenden, dass die angewandte Methode des Abätzens nichts darüber besagt, ob nicht der Kristall im Innern schon vorher und

[1]) Worauf mich Hr. Prof. R. Gross, Greifswald, aufmerksam machte.

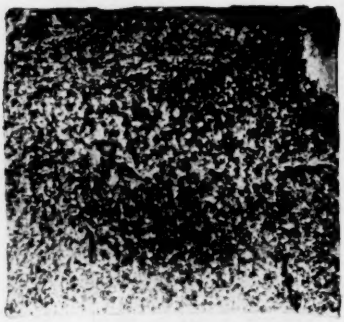


Fig. 8. V = 7 ><

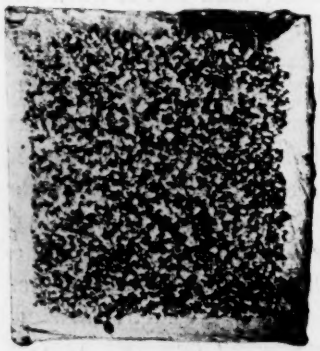


Fig. 9. V = 7 ><

Fig. 10. V = 7 ><

grösser vorhanden gewesen war. Es wurde aber durch Zerbrechen zahlreicher, mit Keimen im ersten Stadium besäter Stäbe festgestellt, dass die Keimstellen mit sehr geringen Ausnahmen an der Oberfläche und dort meist an den Kanten lagen. Fig. 8 zeigt rechts oben eine solche Stelle. Diese Keime wachsen nun zunächst nach Fig. 9 an der Oberfläche weiter, bis sie mit benachbarten, durch ihre Reflexion voneinander unterscheidbaren, zusammenstossen. Ein weiteres Wachstum ins Innere erfolgt dann nicht mehr, so dass ein Durchwachsensein eines Kristallstabes nur dann mit Sicherheit angenommen werden kann, wenn wie in Fig. 10 ein einziger Keim im Querschnitt liegt. Man kann also sagen, dass die Dicke einer solchen „Kristallhülse“ in erster Annäherung proportional ist dem Quotienten aus der Tiefenwachstumsgeschwindigkeit und der mit der Zahl der Kristalle multiplizierten Oberflächenwachstumsgeschwindigkeit.

Es gelingt aber, und dies ist die zweite merkwürdige Rolle, die auf diesem Gebiete der Wasserdampf spielt, durch nachträgliches Erhitzen dieser bei trockenem Spülgas entstandenen Hülsen in feuchtem Wasserstoff die Kristalle zum Durchwachsen bis zur Mitte zu zwingen, d. h. es wächst jeder Kristall für sich als Segment von der Oberfläche weiter an seinen Nachbarn entlang, ohne sich jedoch mit diesen zu vereinigen. Ob dieses Weiterwachsen an eine genau bestimmbare Wasserdampfkonzentration als scharfe Grenze gebunden ist, liess sich noch nicht mit Sicherheit nachweisen, da ja zum Feststellen der Wachstumsgeschwindigkeit jedesmal ein neuer Stab zerbrochen werden

musste, um das Fortschreiten der Metallhülse ins Innere zu verfolgen, und so nicht mit sehr grosser Sicherheit die ursprüngliche Dicke des jeweils zur Untersuchung gelangenden Kristalls festgelegt werden konnte. Es scheint aber, als wenn ein asymptotisches Anwachsen der Tiefenwachstumsgeschwindigkeit mit dem Wasserdampfpartialdruck stattfindet, so dass auch in dieser Methode kaum ein geeigneter Weg zur Feststellung einer „absoluten Trockenheit" erblickt werden kann. Das Durchwachsen bis zur Mitte geschah bei Anwendung von mit Wasserdampf durch Hindurchleiten durch Wasser kalt gesättigtem Wasserstoff innerhalb etwa 5 Minuten. Bei den Stäben, die schon zwecks Herabdrückung der Kristallzahl in feuchtem Wasserstoff erhitzt worden waren, waren die Kristalle natürlich von vornherein durchgewachsen.

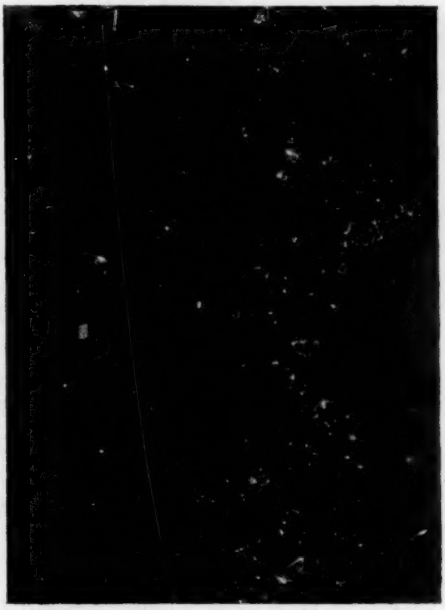


Fig. 11. V = 8×

Vor näherem Eingehen auf die Theorie dieser Erscheinungen ist es wichtig, auf einen anderen Einfluss des Wasserdampfes auf Wolfram aufmerksam zu machen, der bei dieser Gelegenheit näher untersucht wurde. Es bildet sich nämlich beim Erhitzen von Wolframstäben in mit Wasserdampf möglichst gesättigtem Wasserstoff an den Kanten, abgesehen von jeder Makrokristallbildung und unabhängig von ihr, eine Art „Rauhreif" aus Wolfram (Fig. 11, Aufsicht), den man zur Züchtung von aufgewachsenen Kristallen von mehreren Millimeter Länge treiben kann und deren Grösse mit der Erhitzungszeit und -temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalt des Spülgases stark zunimmt. Solche aufgewachsenen Kristalle, deren Material von den schrumpfenden Flächen des Stabes her zu den Kanten wandert, zeigt Fig. 11 (Aufsicht). Das im Innern solcher Stäbe entstehende Korn ist relativ grob, gröber jedenfalls als das, aus dem die Einkristalle herauswachsen können.

Es hatte sich auch schon früher gezeigt, dass das Verschwinden

der Makrokristallbildung durch zu hohen Wasserdampfpartialdruck (siehe Tabelle 1) immer damit parallel läuft, dass im Querschnitt die einzelnen Kristalle eine durchschnittliche Grösse von 0·1 mm überschritten haben, wie Fig. 12 im Vergleich zu Fig. 8 zeigt.

Zur Klärung[1]) der bisher beschriebenen Erscheinungen ist daher aus obigen Versuchen zu folgern, dass die Vorbedingung für das Weiterwachsen eines Kristalles die ist, dass er von Nachbarn umgeben ist, die ihn an Grösse weit unterschreiten, dass also relativ grosse Unterschiede für die Wachstumsgeschwindigkeit im festen, nicht hoch dispersen Zustand massgebend sind. Denn sonst ist nicht zu verstehen, warum nicht mit derselben Geschwindigkeit, mit der ein grosser Kristall vorwächst, auch seine im gleichen Zustande befindlichen Nachbarn sich gegenseitig schon aufzehren, d. h. nicht viel mehr Keime entstehen, als in Wirklichkeit vorhanden sind. Dieser Aufzehrungsvorgang findet daneben allerdings auch statt; es ist die eingangs erwähnte Reifung (siehe Fig. 6 und 7). Sie führt im allgemeinen nur bis zu einem Stillstand des Vorgangs bei einem bestimmten inaktiv gewordenen Dispersitätsgrad ($>0{\cdot}1$ mm). Die Reifung und das Kristallwachstum seien hier im Einklang mit der allgemeinen kristallographischen Auffassung nach Tammann[2]) dahin gedeutet, dass die Wachstumsgeschwindigkeiten der Kristalle nicht nur für Lösungsvorgänge vektoriell verschieden sind, sondern auch in der festen Phase von der jeweils betrachteten Kristallrichtung abhängen und daher der gegenseitige Ab- und Aufbau im Kristallagglomerat durch die zufällige Lage der einzelnen Kristalle zueinander bedingt ist.

Fig. 12. $V = 7\times$

Die noch offene Frage, ob ein allmählicher Abbau oder ein einmaliges „Einschwenken" der intakt bleibenden kleinen Kristalle erfolgt, ist aus Fig. 1 dahin zu beantworten[3]), dass, da auf ihr die den Keim unmittelbar berührenden Kristalle nicht kleiner sind als ihre entfernteren Nachbarn, mindestens die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des

[1]) Eine etwas andere Auffassung entwickelt Z. Jeffries auf Grund seiner Versuche; siehe Eng. **106**, 239, 269, 300 (1918).

[2]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **113**, 163 (1920).

[3]) Worauf mich ebenfalls Herr Professor Gross aufmerksam machte.

Wachstums innerhalb eines einzelnen Kristalls von höherer Grössenordnung als die des Übergangs von einem Kristall zum anderen ist. Damit wird zwar eine Wirkung von Atomkräften durch mehrere Atomschichten hindurch unterstellt, eine Vermutung, die aber auch das Ausbleiben des Wachstums bei Kristallen gleicher Grösse erklären würde, von denen der eine ja gar nicht die Grösse seines Nachbarn „weiss".

Dass man nach bisherigen Versuchen in Agglomeraten niemals bis zur Bildung grösserer Kristalle bzw. eines einzigen gekommen ist, ist von Tammann[1]) durch die Annahme von Wänden oxydischer Natur zwischen den Kristallen erklärt worden. Wir werden sehen, dass es auch bei reinstem Wolfram verzögernde Momente gibt, machen uns aber Tammanns Anschauungen zur Erklärung eines Teils unserer Versuchsergebnisse zu eigen.

Im Lichte dieser Hypothese sehen wir sofort, dass bei den angewandten Temperaturen fast alle möglichen Oxyde schmelzen oder verdampfen. Es sind dies nämlich in der Hauptsache Calciumoxyd und Siliciumdioxyd, letzteres aus den bei der Reduktion zur Verwendung gelangten Porzellanrohren. Daneben sind natürlich metallische und metalloxydische Beimengungen möglich, insbesondere auch durch den Luftsauerstoff gebildete Häutchen aus Wolframoxyden. Es ist nun in vorliegenden Fällen nicht nur an Verdampfung, sondern insbesondere auch an Reduktion dieser Oxyde zu denken und zwar durch den Wasserstoff des Spülgases. Dadurch geht die Reinigung der Oberflächen noch schneller vor sich, d. h. noch während geringerer Dispersität, wo also die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung so wie so noch grösser ist.

Wenn wir den Vorgang des Wachstums auf die Keimbildung projizieren, so muss derjenige Kristall sich zuerst zum Keim weiter entwickeln können, der seinen Nachbarn zuerst an Grösse überholt. Dies kann er erstens dadurch, dass seine Oberflächen von denen anderer Kristalle möglichst innig berührt werden; diese Berührung wird durch schnelleres Entfernen der Zwischenwände leichter möglich gemacht, was zunächst an den Kanten der Fall ist, wo der Wasserstoff sicher besseren Zutritt als an anderen Stellen hat. Hiermit sind zunächst die Kanten als besonderer Sitz der Keime festgelegt. An denjenigen Stellen der Kanten, an denen zuerst die Reduktion der Oxyde nach der allgemeinen Gleichung

$$XO + H_2 \rightleftarrows H_2O + X$$

[1]) Loc. cit.

zu genügender Verarmung an Zwischenschichten führt, wobei das entstehende Reduktionsprodukt als momentan verdampfend angesehen werden kann, entstehen nun unter Berücksichtigung der vektoriellen Wachstumsmöglichkeiten die ersten Keime, und zwar, wie plausibel ist, ziemlich gleichzeitig. Sie, die jetzt wesentlich grösser als ihre Nachbarn sind, können diese aufzehren, wobei das Tempo durch die fortschreitende Verarmung auch der Stabflächen an Zwischenschichten beeinflusst wird.

Fügt man dem Reaktionsgemisch in der obigen Gleichung Wasserdampf zu, so wird das Gleichgewicht nach der linken Seite hin verschoben, d. h. der Reduktionsvorgang verlangsamt. Dadurch tritt die erste Verarmung an Oxyden an weniger Stellen gleichzeitig auf als im Falle trocknen Wasserstoffs; es entstehen also weniger Keime. Bei noch stärkerer Wasserdampfbelastung erfolgt schliesslich keine Reduktion mehr, sondern nur noch Verdampfung, und sie geht so langsam vor sich, dass die allgemeine Reifung (Fig. 12) zu keiner Keimauslese mehr führt, weil keine Vorbedingungen für eine Singularität vorhanden sind.

Fig. 13. V = 7×

Voraussetzung für die Richtigkeit der obigen Anschauung ist also ein chemischer Einfluss des Wasserstoffs, d. h. bei Anwendung eines nicht reduzierenden Schutzgases muss der Effekt ausbleiben. Dies war in der Tat der Fall, wie zahlreiche mit Stickstoff als Spülgas ausgeführte Versuche zeigten, die immer wieder nur zu einer Korngrösse (Fig. 13) führten, die ziemlich genau der in Wasserstoff mit bis zur Unterdrückung der Keimbildung erhöhtem Wasserdampfgehalt erzielten entsprach (Fig. 12). Dagegen erfolgte ein Weiterwachsen der einmal in Wasserstoff entstandenen Keime auch dann, wenn die weitere Erhitzung in Stickstoff vorgenommen wurde, d. h. die zum Weiterwachsen bedingte Verarmung ist nach dem Entstehen des ersten Keimes in Wasserstoff auch im übrigen Material so weit vorgeschritten, dass der Rest durch Verdampfen verschwindet, oder es ist nur noch die Anwesenheit der grossen Kristalle, die trotz des Vorhandenseins von Zwischenschichten die Aufzehrung der kleineren bedingt.

Es waren allerdings auch ab und zu Fälle eingetreten, wo die einmal in trockenem Wasserstoff entstandenen Keime nicht oder nur

bis zu einer gewissen Grösse weiterwuchsen, auch wenn die Erhitzung stundenlang fortgesetzt wurde. Bei nachträglicher Anwendung von feuchtem Wasserstoff oder auch nur feuchtem Stickstoff erfolgte aber auch hier in normalen Zeiten, das ist etwa 10 Minuten, ein Auswachsen über den ganzen Stab; der Wasserdampf vergrössert also die Wachstumsgeschwindigkeit, im Gegensatz zu obiger Erklärung, nach der er verzögernd wirkt.

Wir deuten im Zusammenhang hiermit die oben geschilderte „Rauhreifbildung" dahin, dass ausser der Einwirkung auf etwaige zwischengelagerte Oxyde beim Wolfram in einer Wasserdampfatmosphäre intermediär eine Bildung von flüchtigen Wolframoxyden erfolgt, die einen scheinbaren Wolframdampfdruck und damit eine Verdampfung von einem Kristall zum anderen bewirken. Denn nur so kann der auffallend starke Materialtransport der Fig. 11 verstanden werden. Dieser Materialtransport durch Oxydation, Verdampfung und Reduktion ist es, der nun auch im Inneren der Stäbe durch den Wasserdampf erzeugt wird und das Weiterwachsen der stehengebliebenen Kristalle ermöglicht, wenn man nicht annehmen will, dass durch eine Diffusion erst dem Wasserstoff der Weg zur Reduktion frei gemacht wird.

Wir haben hiermit auch zugleich eine Erklärung für das Durchwachsen der Kristallhülsen ins Innere hinein durch den Wasserdampf gewonnen. Das Ausbleiben dieses Durchwachsens ist nach der Theorie der Zwischenschichten dahin zu verstehen, dass deren Reduktion im Inneren noch nicht genügend fortgeschritten ist oder die Reduktionsprodukte nicht mehr verdampfen können, wenn sich die Hülse geschlossen hat. Diese ist also undurchlässig nur für Wasserstoff oder für Metalldämpfe, wenn wir von den sehr seltenen Kanälen zwischen den Makrokristallen absehen. Sie ist es aber nicht für Wasserdampf, denn dieser bewirkt das Weiterwachsen der Randkristalle ins Innere hinein.

Die noch vorliegende Möglichkeit, es könne der Wasserdampf nur als Bahnbrecher für den Wasserstoff wirken, konnte dadurch ausgeschlossen werden, dass das Weiterwachsen der Hülsen ins Innere auch durch feuchten Stickstoff allein erfolgte. Ein Durchlässigwerden für die Reduktionsprodukte ist demnach auch nicht wahrscheinlich, so dass die Erklärung auf Grund der intermediären Oxydbildung hier wie oben die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Der Wasserdampf ermöglicht also hier Kristallisation trotz Zwischenschichten, im Gegensatz zu der oben beschriebenen Wirkung, nach der er deren Entfernung und damit das Kristallwachstum verlangsamt. Man ist also berechtigt, hier von einer amphoteren Wir-

kung des Wasserdampfes zu sprechen, und es wird nur von den quantitativen Verhältnissen, nämlich von seiner Konzentration und insbesondere auch der Temperatur, abhängen, welcher Einfluss überwiegt. Die angewandte sehr hohe Temperatur wirkt ja auch im Sinne einer Dissoziation des Wasserdampfes und vielleicht auch seiner Komponenten.

Aus alledem geht der wichtige, wenn auch nur sekundäre Einfluss des Wassers auf die Makrokristallbildung im Wolfram hervor, wobei wir im Auge behalten müssen, dass die eigentliche physikalisch wirksame Kraft nur die durch die gegen den Einkristall verschiedene Oberflächenenergie des Systems bedingte Instabilität es ist, die durch die Nebenvorgänge erst zur Auslösung gelangt, d. h. zur Sammelkristallisation führt. Hierfür ist jedoch noch der mögliche Einwand zu widerlegen, dass durch den beim Pressen angewandten Druck eine Deformation der Kristalle erfolgt, die nach Czochralski[1]) ausschliesslich die Ursache von Rekristallisation in aus der Schmelze erstarrten Metallen sein kann. Dass ein solcher Einfluss hier nicht vorliegt, wurde dadurch bewiesen, dass man den Pressdruck in weiten Grenzen variierte und zeigte, dass die Zeit bis zum Entstehen des ersten Keimes dadurch nicht beeinflusst wird. In Tabelle 3 sind Ergebnisse solcher Versuche an drei Metallposten wiedergegeben.

Tabelle 3.

Pressdruck in kg pro qcm	Zeit in Minuten		
	I	II	III
1000	540	50	100
2000			110
3000	120	35	100
3500		30	
4000	60	35	120
4500		30	
5000	120	25	110
6000	300	20	
7000			120

Die Metalle zeigen Schwankungen der Keimzeit, die, vielleicht bis auf I, nicht wesentlich über das übliche Mass hinausgehen. Auch die Kristallzahl war vom Pressdruck unabhängig, was im Fall einer Deformation nicht möglich wäre, so dass wir es im vorliegenden Falle auch tatsächlich mit reiner Sammelkristallisation zu tun haben.

Um die Annahme von dem Vorhandensein von oxydischen Zwischenschichten weiter zu belegen, wurden Versuche mit fortschreiten-

[1]) Zeitschr. f. Met. 8, 1 (1916).

der Reinigung des Materials angestellt. Es wurde dazu das bei der Herstellung vorkommende Ammonwolframat einer mehrfachen Umkristallisation in Ammoniak unterworfen. Die aus den letzten Fraktionen hergestellten Metallposten kristallisierten im Durchschnitt dann schneller als die aus den ersten. Es zeigte sich dann auch, dass bei der Mehrzahl dieser als rein angenommenen Wolframchargen die Keimbildung nicht mehr an den Kanten der Stäbe, sondern auf den Flächen und teilweise sogar direkt im Inneren der Stäbe erfolgte, welch letzterer Fall (in Fig. 14 dargestellt) besonders dann eintrat, wenn das Oxyd bei der Reduktion nicht mit dem Porzellanrohr in Berührung kam, sondern auf einer Wolframplatte lag. Die Kanten sind jetzt deshalb nicht mehr bevorzugter Sitz der Keime, weil nicht mehr oxydische Zwischenschichten vom Wasserstoff reduziert zu werden brauchen und die Keimbildung daher an den heissesten Stellen, d. i. im Inneren, vor sich gehen kann (siehe Tabelle 2). Auch zeigten solche Stäbe keine Beeinflussung der Kristallzahl mehr durch Wasserdampf; ebenso erfolgte die Kristallisation jetzt auch in trockenem Stickstoff. Die chemischen Einflüsse sind also in Übereinstimmung mit der Theorie naturgemäss völlig ausgeschaltet. Die Keimzeit dieser reinen Metalle war im Durchschnitt auch etwas kürzer, in einzelnen Fällen bis zu 20 Minuten herunter, im allgemeinen etwa 60 Minuten. Es muss also auch hierbei zunächst eine Annäherung und Reifung bis zur Keimbildung stattfinden. Ein Mittel, die Keimzahl zu beeinflussen, wurde bei solchen Metallen nicht gefunden; sie schwankte beträchtlich und schien vom Zufall abhängig zu sein. Hiermit ist zugleich gezeigt, dass das Vorhandensein oxydischer Zwischenschichten nicht die einzige Ursache gehemmten Kristallwachstums zu sein braucht, sondern dass noch andere Faktoren die Geschwindigkeit beeinflussen, über die Verfasser an anderer Stelle Untersuchungen veröffentlicht[1]).

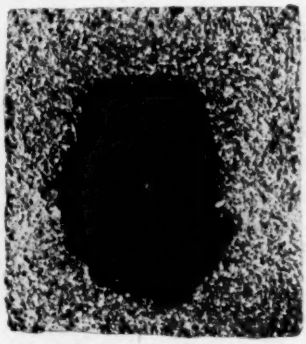


Fig. 14. $V = 7\times$

Die Keimbildung in Stäben aus gepresstem Wolframpulver stellt sich also als eine Häufung mehrerer Vorgänge von verschiedenen Geschwindigkeiten dar, ein Vorgang, den wir uns zum Schluss an einem zahlenmässigen Beispiel zusammengefasst vorstellen wollen: Von den 10^8 Kristallen des Ausgangsmaterials sind 10^5 bevorzugt, weil sie an

[1]) Inzwischen erschienen, s. H. Alterthum, Zeitschr. f. Elektroch. **28**, 347, 477 (1922).

den Oberflächen liegen, und davon wieder 10%, weil sie auf oder in der Nähe der Kanten dem reduzierenden Wasserstoff besseren Zutritt gestatten. Von diesen 10^4 stehen wieder nur 10^2 in so günstiger Stellung zueinander, dass bei ihnen die Wachstumskräfte an möglichst vielen Berührungsflächen die Trägheitswiderstände der Nachbarkristalle überwinden können. Bei 10% von ihnen, also 10 Kristallen im ganzen, erfolgt die Fortreduktion der Zwischensubstanzen schneller als bei anderen, weil bei ihnen vielleicht von vornherein weniger Zwischenschichten zu entfernen waren. Von diesen 10 ist es wieder einer oder wenige, der als Nachbarn schon von Hause aus wesentlich kleinere Kristalle hatte, die er sich nun leichter einordnet, womit er sich zum ersten sichtbaren Keim entwickelt. Die Reduktion kann nun durch Wasserdampfzusatz verlangsamt und dadurch zum langsamsten, also für die Gesamtgeschwindigkeit massgebenden Faktor gemacht werden.

Selbstverständlich können einer oder mehrere dieser Einflüsse auch durch andere, hier zum Teil nicht angeführte, wie Temperaturunterschiede, überkompensiert werden, wodurch dann zum Beispiel das Entstehen der Keime an den Flächen und im Inneren statt an den Kanten erklärt wird.

Die hier vertretene Auffassung von der Wirkung der Zwischenschichten befriedigt in einer Beziehung noch nicht vollständig; es könnte nämlich auch der Fall sein, dass ausser ihrer unmittelbaren mechanischen Wirkung noch durch ihre Lösung im Kristallgitter Veränderungen hervorgerufen werden, die ihrerseits die Ursache einer Instabilität und damit Rekristallisation sein können. Auf die Möglichkeit solcher Veränderungen auch bei festen Körpern hat v. Hevesy[1]) anlässlich von Untersuchungen über das Verhalten des Diffussionskoeffizienten von Gold in Blei hingewiesen. Jedenfalls aber spielen die oben wiedergegebenen Überlegungen eine wesentliche Rolle und können insbesondere den sonst unverständlichen und wohl singulären Einfluss des Wasserdampfes auf die Kristallisation des Wolframs erklären.

Damit ist zugleich gezeigt, dass und wie man zum Einkristall als stabilen Endzustand eines Kristallagglomerats durch geeignete Leitung des Kristallisationsvorgangs gelangen kann.

Anmerkung: Vorliegende Arbeit ist bereits April 1922 abgeschlossen worden. Auf spätere Veröffentlichungen anderer Verfasser ist daher nicht Bezug genommen.

[1]) Ann. d. Physik **65**, 216 (1921).

Berlin, Versuchslabor. d. Studienges. f. elektr. Beleuchtung m. b. H. (Osram-Konzern).

Die Entstehung des freien Sauerstoffs der Luft.

Von

G. Tammann.

(Eingegangen am 21. 2. 24.)

Wenn die Erde aus einem Gasball entstanden ist, so kann zum Schluss der Kondensation des Eisenkernes, der Sulfid- und Silikatschicht[1]) im Rest der gasförmigen Atmosphäre kein freier Sauerstoff vorhanden gewesen sein, denn derselbe wäre von der Sulfidschicht und dem Eisenkern gebunden worden. Man braucht aber gar nicht in so weit zurückliegende Epochen der Entwicklungsgeschichte der Erde zurückzugehen, um die Abwesenheit eines merklichen Gehaltes an freiem Sauerstoff in der Atmosphäre vor der Zeit des Beginns des Erstarrens der obersten Erdschichten wahrscheinlich zu machen. Es gibt Erfahrungen, die dafür sprechen, dass in der Atmosphäre über der flüssigen Silikatschicht kein freier Sauerstoff vorhanden war.

1. Die noch jetzt austretenden Lavamassen enthalten keinen freien Sauerstoff, sondern CO_2, CO, H_2, N_2, SO_2 und Wasserdampf, aber kein Argon[2]).

2. Eruptivgesteine enthalten CO_2, N_2 und H_2 in reichlichen Mengen okkludiert. Freier Sauerstoff konnte aber in den Gasen aus solchen Gesteinen nie nachgewiesen werden. W. A. Tilden[3]) hat die in Eruptivgesteinen und Mineralien okkludierten Gase vielfach analysiert, nachdem sie durch Erhitzen des Gesteins bei vermindertem Druck aus-

---

[1]) V. M. Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 411 (1922); G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **131**, 96 (1923).

[2]) A. L. Day und E. S. Shepherd, Smithsonian Report 1913, S. 275; Compt. rend. **157**, 958, 1027 (1913).

[3]) Proc. Roy. Soc. London **60**, 453 (1897) und K. Hüttner, Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 8 (1905).

getrieben waren. Es wurden H_2, N_2 und CO_2 immer gefunden, ausserdem aber auch immer noch CO, das aber zum Teil sich erst bei der Entwicklung von CO_2 und H_2 aus dem erhitzten Gestein gebildet haben kann. Nur wenn in den bei der Zersetzung des Gesteins mit Säuren bei niederen Temperaturen sich entwickelnden Gasen CO sich finden sollte, könnte man seine Anwesenheit in Gesteinen als erwiesen betrachten.

Es sprechen also diese Erfahrungen dafür, dass die im flüssigen Urmagma gelösten Gase keinen freien Sauerstoff enthielten, sondern reduzierende Gase, vor allem freien H_2, dessen Anwesenheit in der Atmosphäre bei hohen Temperaturen einen merklichen Gehalt an freiem Sauerstoff ausschliesst.

Die Menge des freien Sauerstoffs in der Luft ist gegenüber der des gebundenen in der Silikatschicht eine ganz verschwindende. In der jetzigen Atmosphäre ist nur so viel freier Sauerstoff vorhanden, als sich in gebundenem Zustande in einer Gesteinsschicht von 0·4 m Dicke rund um die Erde befindet.

Zu Beginn der Erstarrung der Silikatschicht enthielt die Atmosphäre aber grosse Mengen von Wasserdampf, dem H_2, CO_2, CO und N_2 beigemengt waren. Nimmt man die mittlere Meerestiefe zu 2000 m an, so hat der Druck des Wasserdampfes der in Dampf verwandelten Meere etwa 150 Atm. betragen. Bei etwa $T = 1500°$ mag die Erstarrung der Silikatschicht begonnen haben. Bei dieser Temperatur sind 0·00005 des Wasserdampfes in O_2 und $2H_2$ gespalten, wenn dem Wasserdampf kein überschissiger H_2 beigemengt ist. Aus dieser Atmosphäre konnte der H_2 in den Weltraum diffundieren, nicht aber der Wasserdampf und der freie Sauerstoff. Dieser wurde von den Eisenoxydulsilikaten verbraucht. Erst nach Eintritt der Erstarrung der obersten Erdschichten konnten sich grössere Sauerstoffkonzentrationen im Wasserdampf halten, da erst jetzt die reduzierenden Massen der tieferen Schichten durch eine unbewegliche, teils oxydierte Silikatschicht von der Wasserdampfatmosphäre getrennt waren.

Im folgenden soll gezeigt werden, dass bei Temperaturen von $T = 2500°$ bis $1500°$ nur der H_2 imstande ist, das Schwerefeld der Erde zu überwinden und in den Weltraum abzugehen. Daher ist es möglich, dass nach Erstarrung der obersten Erdschichten die jetzige Menge freien Sauerstoffs entstanden ist.

Ein Körper, dessen Geschwindigkeit die von 11 km pro Sekunde überschreitet, kann unabhängig von seiner Masse das Gravitationsfeld der Erde überwinden und sich von ihr entfernen.

Berechnet man die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens von Molekülgeschwindigkeiten, die grösser als 11 km pro Sekunde sind, für verschiedene Gase, so ergibt sich, dass sie nur für Wasserstoff einen merklichen Wert besitzt, während das Vorkommen so grosser Geschwindigkeiten für andere Gase ausserordentlich unwahrscheinlich ist.

Nach dem Maxwellschen Verteilungssatz der Geschwindigkeiten von Gasmolekülen ist die Wahrscheinlichkeit y, die für eine Geschwindigkeit x besteht, gegeben durch den Ausdruck:

$$y = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot x^2 \cdot e^{-x^2} \cdot \tag{1}$$

Die Geschwindigkeit x ist zu beziehen auf die wahrscheinlichste Geschwindigkeit x_w als Einheit. Diese ist mit der mittleren Geschwindigkeit u, die sich aus dem Druck des Gases bei T berechnet, verknüpft durch die Gleichung

$$x_w = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot u. \tag{2}$$

Damit ein Molekül das Gravitationsfeld der Erde verlassen kann, muss seine Geschwindigkeit grösser als 11 km pro Sekunde sein. Die Zahl der Moleküle eines Gases, deren Geschwindigkeit 11 km pro Sekunde übertrifft, ist proportional der Fläche zwischen der Kurve $y = f(x)$, Gleichung (1), und der x-Achse, von $x = 11$ km bis $x = \infty$, also:

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty x^2 \cdot e^{-x^2} \cdot dx. \tag{3}$$

Dieses Intergral ist die Differenz zweier Integrale, von denen das erste gleich 1 ist. Diese beiden Integrale sind:

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^2 \cdot e^{-x^2} \cdot dx - \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^x x^2 \cdot e^{-x^2} \cdot dx.$$

An Stelle des zweiten Integrals kann auch

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x x \cdot (-2x) \cdot e^{-x^2} \cdot dx$$

geschrieben werden. Durch partielle Integration ergibt sich:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[x \cdot e^{-x^2} \right]_0^x - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} \cdot dx.$$

Das zweite Glied ist das Fehlerintergral von Gauss mal $\sqrt{\pi}$, das in folgender Reihe entwickelt werden kann:

$$1-\frac{e^{-x^2}}{x}\left[1-\frac{1}{2x^2}+\frac{1\cdot 3}{(2x^2)^2}-\frac{1\cdot 3\cdot 5}{(2x^2)^3}+\frac{1\cdot 3\cdot 5\cdot 7}{(2x^2)^4}+\cdots\right].$$

Das Integral (3) ist also durch den Ausdruck wiedergegeben:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left[x\cdot e^{-x^2}\right]_0^x+\frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi}\cdot x}\left[1-\frac{1}{2x^2}+\frac{1\cdot 3}{(2x^2)^2}+\cdots\right]. \qquad (4)$$

In den folgenden Tabellen sind für vier Gase und für drei Temperaturen folgende Werte berechnet:

1. Die mittleren Geschwindigkeiten u in Kilometer pro Sekunde aus der Gleichung:

$$u = 1{\cdot}84\sqrt{\frac{2}{M}}\sqrt{\frac{T}{273}},$$

in der M das Molekulargewicht des Gases bedeutet.

2. Aus den u-Werten folgen nach Gleichung (2) die Werte x_w der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit.

$$u = 1{\cdot}84\sqrt{\frac{2}{M}}\sqrt{\frac{T}{273}} \text{ km pro Sekunde.}$$

$T=$	1500°	2000°	2500°
H_2	4·31	5·10	5·57
H_2O	1·02	1·20	1·31
N_2	0·81	0·94	1·05
O_2	0·76	0·90	0·98

$$x_w = \sqrt{\frac{2}{3}}\cdot u \text{ km pro Sekunde.}$$

$T=$	1500°	2000°	2500°
H_2	3·60	4·16	4·65
H_2O	0·83	0·98	1·07
N_2	0·66	0·77	0·86
O_2	0·62	0·71	0·80

3. Aus diesen ergeben sich die Werte $x = \frac{11}{x_w}$.

4. Mit diesen x-Werten sind die Werte des ersten Gliedes des Ausdrucks (4) berechnet und die des zweiten Gliedes, denen nur die Bedeutung eines Korrektionsgliedes zukommt. Die Summe der beiden Glieder des Ausdrucks (4) gibt die Wahrscheinlichkeit der Moleküle, deren Geschwindigkeit grösser als 11 km pro Sekunde ist.

$$x = \frac{11}{x_w}.$$

$T =$	1500°	2000°	2500°
H_2	3·05	2·64	2·37
H_2O	13·2	12·3	10·3
N_2	16·5	14·3	11·9
O_2	17·7	14·9	13·8

Ausdruck (4).

$T =$	1500°	2000°	2500°
H_2	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$	$9{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$
H_2O	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-75}$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-66}$	$5{\cdot}7 \cdot 10^{-46}$
N_2	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-118}$	$8{\cdot}9 \cdot 10^{-89}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-61}$
O_2	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-138}$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-96}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-84}$

Mit wachsendem Molekulargewicht nimmt die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens von Geschwindigkeiten über 11 km pro Sekunde ausserordentlich schnell ab.

In einem Mol Wasserdampf sind bei $T = 1500°$ und $p = 100$ Atm. $4{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$ Mol H_2 vorhanden[1]). Von diesen $6 \cdot 10^{23}$ Molekülen H_2O hat noch lange nicht ein einziges die Geschwindigkeit von 11 km pro Sekunde, während von den H_2-Molekülen $8{\cdot}2 \cdot 10^{15}$ Molekülen eine Geschwindigkeit zukommt, die grösser als 11 km pro Sekunde ist. Eine Wasserdampfatmosphäre der Erde, in der $T = 1500°$ und $p = 100$ Atm. ist, würde also wohl H_2-Moleküle, nicht aber H_2O- oder O_2-Moleküle verlieren.

Der freie Sauerstoff in der Atmosphäre der Erde kann also sehr wohl erst nach der Verfestigung der obersten Erdkruste entstanden sein.

[1]) W. Nernst, Theoretische Chemie 1921, S. 765.

Wenn diesem Vorgange eine schnellere Abkühlung der Atmosphäre und der obersten Erdschicht gefolgt ist, dann kann die Menge des aus der Atmosphäre in den Weltraum abgegebenen Wasserstoffs vom Ende der Verfestigung an als verschwindend betrachtet werden. Wenn das zutrifft, so müssten, worauf mich Herr Angenheister aufmerksam machte, die auf der Erde vorhandenen Massen des freien Sauerstoffs dividiert durch die Massen des Wassers gleich sein dem Quotienten des freien Sauerstoffs und des Wasserdampfes bei $T = 1500°$ und $p = 100$ Atm. Dieser beträgt 0·00004. Von derselben Grössenordnung ist der Quotient: Masse des freien Sauerstoffs in der Luft dividiert durch die des Wassers, der sich auf etwa 0·00005 schätzen lässt.

Der freie Sauerstoff hat sich also wahrscheinlich in der Epoche zwischen dem Beginn und dem Ende der Verfestigung der obersten Erdschicht gebildet.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Physikalisch-chemische Untersuchungen an Verbindungen der Cyklohexanreihe.

Von

W. Herz und Walter Bloch.

(Eingegangen am 12. 3. 24.)

Wie Walther Nernst in seinem Lehrbuche[1]) sagt, sind unsere Kenntnisse über die Beziehungen der inneren Reibung organischer Flüssigkeiten zur Konstitution im allgemeinen recht gering, und es muss daher als eine notwendige Aufgabe gelten, neues Tatsachenmaterial auf diesem Gebiete zu schaffen. In diesem Sinne sind die nachfolgenden Untersuchungen entstanden, wobei es sich als wünschenswert herausstellte, gleichzeitig mit dem Studium der inneren Reibung auch die Bestimmung einer Reihe weiterer physikalischer Konstanten auszuführen.

Unsere Feststellungen bei einigen Verbindungen der Cyklohexanreihe bilden eine direkte Fortsetzung der Abhandlungen von W. Herz und W. Rathmann[2]) und W. Herz und P. Schuftan[3]). Von den hier behandelten Stoffen — auch an besonders rein dargestellten — liegen bereits einige physikalische Daten in der Literatur vor[4]).

Das Versuchsmaterial wurde uns in entgegenkommender Weise von der Tetralin G. m. b. H. in Rodleben (Direktor Herr Dr. W. Schrauth) zur Verfügung gestellt, und wir sprechen auch an dieser Stelle dafür unseren besten Dank aus. Ebenso sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sehr verpflichtet, die uns in apparativer Hinsicht ihre grosszügige Unterstützung zuteil werden liess.

---

[1]) 8. bis 10. Aufl., 1921, S. 348.

[2]) Chem.-Ztg. **36**, 1417 (1912); **37**, 621 (1913); Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 552, 589 (1913); Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2588 (1913).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 269 (1922).

[4]) Vgl. bes. K. v. Auwers, Lieb. Ann. **410**, 257, 287 (1915).

1. Reinigung und Siedepunkte.

I. Cyklohexanon: Das als reinstes Material bezogene Präparat wurde 2 Tage lang über entwässertem Natriumsulfat aufbewahrt und dann mittels eines Golodetz-Aufsatzes fraktioniert. Die Temperaturablesung erfolgte durch ein abgekürztes und geeichtes Thermometer. Siedepunkt: 155·9° C. bei einem Druck von 760·2 mm.

II. Cyklohexanol: Das ausserordentlich hygroskopische Präparat wurde getrocknet, indem es tagelang über wasserfreiem Natriumsulfat stand. Bei den mehrfach wiederholten Fraktionierungen wurden die Vorlagen stets mit Phosphorpentoxydrohren verschlossen. Das überdestillierende, nach dem Abkühlen dickflüssige Öl erstarrte schliesslich zu farblosen Kristallen vom Schmelzpunkte 22° C. Siedepunkt: 161·1° C. bei einem Druck von 751·3 mm [nach Crafts[1]) auf 760 mm korrigiert 161·5°]. Infolge von ziemlich hartnäckigen Unterkühlungserscheinungen konnten die Eigenschaften des Cyklohexanols im flüssigen Zustande bis zu Temperaturen, die etwas unter dem Schmelzpunkt lagen, untersucht werden.

III. *o*-Methylcyklohexanon: Das Präparat war in der Fabrik bereits durch Oxydation mit Chromsäure gereinigt worden. Weitere Behandlung wie bei I. Siedepunkt: 164·9° C. bei 756·3 mm Druck (korrigiert 165·1° bei 760 mm).

IV. *m*-Methylcyklohexanon: Reinigung wie bei III. Da das Präparat sich bei höherer Temperatur zersetzt, wurde bei 18·3 mm Druck der Siedepunkt bestimmt: 64·5°.

V. *p*-Methylcyklohexanon: In der Fabrik über die Bisulfitverbindung verarbeitet. Weitere Reinigung wie vorher. Siedepunkt bei 16·8 mm Druck: 60·5°.

VI. *o*-Methylcyklohexanol: Die Orthoverbindung — ebenso wie die isomeren Meta- und Paramethylcyklohexanole — sind sehr hygroskopisch. Daher wurden sie durch mehrtägiges Stehen über entwässertem Natriumsulfat getrocknet, und alle Vorlagen bei den mehrfach mit Golodetz-Aufsatz ausgeführten Fraktionierungen waren durch Phosphorpentoxydrohre sorgfältig geschützt. Siedepunkt: 167·2° C. bei 756·5 mm Druck (korrigiert auf 760 mm: 167·4° C.).

VII. *m*-Methylcyklohexanol: Reinigung in der Fabrik über die Bisulfitverbindung. Weiteres vgl. VI. Siedepunkt bei 16·0 mm Druck: 76·0° C.

VIII. *p*-Methylcyklohexanol: vgl. VII. Siedepunkt bei 15·0 mm Druck: 76·7° C.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 709 (1887); vgl. Nernst, Lehrbuch S. 72.

2. Dichten und Wärmeausdehnung.

Die Bestimmungen der Dichten erfolgten durch Wägungen in Pyknometern nach der Form von Ostwald-Sprengel und wurden auf Wasser von 4° bezogen. Die Temperaturabhängigkeit der Dichte lässt sich in sehr grosser Annäherung durch die einkonstantige Formel von Mendelejeff[1])

$$d_t = d_0 (1 - kt)$$

wiedergeben, wobei d_0 die Dichte bei 0° C. und d_t die Dichte bei t° C. bedeuten. Der Ausdehnungsmodulus k ist aus je 2 Dichten (d_1 und d_2) bei den 2 Temperaturen t_1 und t_2 zu ermitteln:

$$k = \frac{d_1 - d_2}{d_1 t_2 - d_2 t_1}.$$

Die Ausdehnungskoeffizienten wurden nach der Formel

$$a = \frac{1}{t_1 - t} \cdot \frac{v_1 - v}{v}$$

berechnet, wobei v und v_1 die zu t und t_1 gehörigen spezifischen Volume ausdrücken.

1. Cyklohexanon.

t°	$d_{gef.}$	$d_{ber.}$
8·2	0·9555	—
12·2	0·9523	0·9521
29·6	0·9374	0·9373
39·8	0·9286	0·9286
50·6	0·9193	0·9194
65·3	0·9069	0·9069
80·5	0·8938	0·8939
91·5	0·8846	—

$k = 885{\cdot}0 \cdot 10-6$. a zwischen 12·2 und 29·6° $= 914{\cdot}0 \cdot 10-6$.
$d_{ber.}$ auf 0° C. 0·9625. $d_{ber.}$ auf den Sdp. 0·8297.

2. *o*-Methylcyklohexanon.

t°	$d_{gef.}$	$d_{ber.}$
15·1	0·9295	—
39·1	0·9092	0·9092
65·9	0·8867	0·8865
90·0	0·8661	—

$k = 897{\cdot}8 \cdot 10-6$. a zwischen 15·1 und 39·1° $= 933{\cdot}4 \cdot 10-6$.
$d_{ber.}$ auf 0° C. 0·9423. $d_{ber.}$ auf den Sdp. 0·8026.

[1]) Ann. Chim. Phys. [6] **2**, 271 (1884); vgl. W. Herz, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 632 (1913).

3. *m*-Methylcyklohexanon.

$t°$	$d_{gef.}$	$d_{ber.}$
17·3	0·9170	—
39·1	0·8991	0·8994
65·9	0·8777	0·8778
90·0	0·8584	—

$k = 865{\cdot}9 \cdot 10-6$.
a zwischen 17·3 und 39·1° $= 912{\cdot}8 \cdot 10-6$. $d_{ber.}$ auf 0° C. 0·9309.

4. *p*-Methylcyklohexanon.

$t°$	$d_{gef.}$	$d_{ber.}$
17·3	0·9173	—
39·1	0·8998	0·8998
65·9	0·8783	0·8783
90·0	0·8590	—

$k = 862{\cdot}1 \cdot 10-6$.
a zwischen 17·3 und 39·1° $= 892{\cdot}0 \cdot 10-6$. $d_{ber.}$ auf 0° C. 0·9312.

5. Cyklohexanol.

$t°$	$d_{gef.}$	$d_{ber.}$
16·0	0·9505	—
25·0	0·9439	0·9437
39·1	0·9330	0·9330
51·0	0·9240	0·9240
65·9	0·9128	0·9127
75·5	0·9055	0·9054
90·0	0·8944	—

$k = 788{\cdot}1 \cdot 10-6$. a zwischen 39·1 und 65·9° $= 825{\cdot}1 \cdot 10-6$.
$d_{ber.}$ auf 0° C. 0·9627. $d_{ber.}$ auf den Sdp. 0·84025.

6. *o*-Methylcyklohexanol.

$t°$	$d_{gef.}$	$d_{ber.}$
39·1	0·9122	—
65·9	0·8892	0·8892
90·0	0·8685	—

$k = 908{\cdot}2 \cdot 10-6$. a zwischen 39·1 und 65·9° $= 983{\cdot}7 \cdot 10-6$.
$d_{ber.}$ auf 0° C. 0·9458. $d_{ber.}$ auf den Sdp. 0·8020.

7. *m*-Methylcyklohexanol.

$t°$	$d_{gef.}$	$d_{ber.}$
39·1	0·9037	—
65·9	0·8831	0·8821
90·0	0·8626	—

$k = 863{\cdot}4 \cdot 10-6$.

a zwischen 39·1 und 65·9° $= 870{\cdot}0 \cdot 10-6$. $d_{ber.}$ auf 0° C. 0·9353.

8. *p*-Methylcyklohexanol.

$t°$	$d_{gef.}$	$d_{ber.}$
39·1	0·9027	—
65·9	0·8822	0·8821
90·0	0·8636	—

$k = 824{\cdot}4 \cdot 10-6$.

a zwischen 39·1 und 65·9° $= 856{\cdot}6 \cdot 10-6$. $d_{ber.}$ auf 0° C. 0·9328.

3. Brechungsvermögen.

Die Brechungsquotienten wurden in einem Apparate nach Pulfrich mit heizbarem Troge zwischen den Temperaturen von 10 bis 60° C. bestimmt und beziehen sich auf die gelbe Natriumlinie. Aus den Brechungsquotienten n_D und den mittels des Ausdehnungsmodulus ermittelten Dichten d liess sich das spezifische Brechungsvermögen berechnen, wobei sich die Gleichungen von Gladstone-Dale (I) und von Lorentz-Lorenz (II) gleich gut bewährten. Da keine besonderen Ergebnisse zu verzeichnen sind, so kann es genügen, wenn hier für jeden Stoff nur ein Wert des Brechungsquotienten angegeben wird.

	$t°$	n_D	I	II
1. Cyklohexanon	19·3	1·45066	0·4763	0·2844
2. *o*-Methylcyklohexanon . .	16·7	1·44916	0·4839	0·2892
3. *m*-Methylcyklohexanon . .	17·3	1·44635	0·4809	0·2875
4. *p*-Methylcyklohexanon . .	15·7	1·44585	0·4854	0·2902
5. Cyklohexanol	20·7	1·46542	0·4915	0·2922
6. *o*-Methylcyklohexanol . .	16·4	1·46215	0·4960	0·2951
7. *m*-Methylcyklohexanol . .	16·2	1·46065	0·4986	0·2968
8. *p*-Methylcyklohexanol . .	15·4	1·45916	0·4986	0·2969

4. Innere Reibung.

Die Bestimmung der auf Wasser bezogenen spezifischen inneren Reibung erfolgte in dem bekannten Ostwaldschen Apparate[1]). Bezeichnen d die Dichte der zu untersuchenden Flüssigkeit und d_0 die des Wassers bei der gleichen Temperatur und sind τ und τ_0 die entsprechenden Ausflusszeiten, so beträgt die spezifische innere Reibung:

$$\eta = \frac{d\,\tau}{d_0\,\tau_0}.$$

Mit Hilfe der bekannten absoluten inneren Reibung des Wassers lassen sich aus η die dazu gehörigen absoluten Reibungswerte ε berechnen.

t°	η	ε	$1:\varepsilon$
1. Cyklohexanon.			
17·3	2·140	0·02300	43·47
39·1	2·308	0·01549	64·56
65·9	2·349	0·01012	98·77
2. *o*-Methylcyklohexanon.			
17·3	1·695	0·01822	54·88
39·1	1·813	0·01217	82·19
65·9	1·944	0·00838	119·35
3. *m*-Methylcyklohexanon.			
17·3	1·710	0·01838	54·39
39·1	1·825	0·01226	81·56
65·9	1·988	0·00857	116·68
4. *p*-Methylcyklohexanon.			
17·3	1·709	0·01833	54·40
39·1	1·838	0·01234	81·06
65·9	2·016	0·00869	115·1
90·0	2·178	0·00688	145·3
5. Cyklohexanol.			
39·1	30·28	0·2032	4·92
65·9	13·54	0·05838	17·13
90·0	7·78	0·02459	40·66
6. *o*-Methylcyklohexanol.			
39·1	10·40	0·06977	14·33
65·9	5·95	0·02566	38·97
90·0	3·99	0·01260	79·36

[1]) Vgl. Herz und Rathmann, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 589 (1913).

t^0	η	ε	$1:\varepsilon$
7. *m*-Methylcyklohexanol.			
39·1	14·42	0·09676	10·33
65·9	7·43	0·03204	31·12
90·0	4·96	0·01568	63·78
8. *p*-Methylcyklohexanol.			
39·1	21·40	0·1436	6·96
65·9	9·88	0·04257	23·49
90·0	5·79	0·01829	54·66

Deutlich unterscheiden sich hier die vier Hexanone mit ihrer verhältnismässig niedrigen inneren Reibung von den vier Hexanolen, die sehr zähe sind. Bei beiden Stoffklassen wird die innere Reibung der Grundsubstanzen durch die Einführung der Methylgruppen herabgesetzt. Während die drei Methylcyklohexanone nur geringe Unterschiede in ihrer Reibung aufweisen, macht sich der Einfluss der Stellung des Substituenten bei den Methylcyklohexanolen in auffälliger Weise bemerkbar.

Die absoluten inneren Reibungen sinken natürlich sämtlich mit der Temperatur; dagegen ist das nicht immer bei den spezifischen Reibungen der Fall. Bei den Hexanonen steigen die η-Werte mit wachsender Temperatur, ein Zeichen, dass das Produkt von Dichte mal Ausflusszeit bei ihnen langsamer abnimmt als beim Wasser; bei den Hexanolen liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt.

Nach Meyer und Rosencranz[1]) soll die Temperaturabhängigkeit der Fluidität $1:\varepsilon$ durch die zweikonstantige Formel

$$1:\varepsilon = a + bt \qquad \text{(I)}$$

(a und b individuelle Konstanten) wiedergegeben werden, während Batschinsky[2]) die Fluidität als Funktion des spezifischen Volums $1:d$ entsprechend darstellt:

$$1:\varepsilon = a + b \cdot \frac{1}{d}. \qquad \text{(II)}$$

Wir haben unsere Versuche nach beiden Formeln berechnet, indem wir aus den beiden äussersten Werten von $1:\varepsilon$ zunächst a und b ermittelten und mit ihrer Hilfe dann die mittleren Grössen von $1:\varepsilon$ feststellten. Um Platz zu sparen, geben wir nur die so errechneten Fluiditäten $1:\varepsilon$ an und zum Vergleich die experimentellen Zahlen.

[1]) Vgl. Bingham, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 238 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 643 (1913).

t^0	$1 : \varepsilon_{gef.}$	Ber. nach (I)	Ber. nach (II)
1. Cyklohexanon.			
39·1	64·56	68·28	67.67
2. *o*-Methylcyklohexanon.			
39·1	82·19	83·32	83·04
3. *m*-Methylcyklohexanon.			
39·1	81·56	81·81	81·74
4. *p*-Methylcyklohexanon.			
39·1 65·9	81·06 115·07	80·36 115·17	80·47 113·90
5. Cyklohexanol.			
65·9	17·13	23·74	24·05
6. *o*-Methylcyklohexanol.			
65·9	38·97	48·49	47·76
7. *m*-Methylcyklohexanol.			
65·9	31·12	38·34	41·51
8. *p*-Methylcyklohexanol.			
65·9	23·49	32·08	28·46

Bei den vier Hexanonen stimmen die nach beiden Formeln errechneten Werte mit den gefundenen genügend überein; die Batschinskysche Formel liefert meist die bessere Annäherung. Im Falle der vier Hexanole treten dagegen grosse Unterschiede auf, was wohl auf eine besonders hohe Assoziation dieser Flüssigkeiten hindeutet.

5. Spezifische Wärmen.

Die spezifischen Wärmen wurden in der gleichen Weise mit einer Quecksilberkalorifere bestimmt, wie es Herz und Schuftan (loc. cit.) genau beschrieben haben. Auch die Eichung der Kalorifere und die Feststellung der Wärmekapazität des Kalorimeters erfolgten in derselben Art.

Die Messungen beziehen sich auf 15 bis 18° C.

	Spez. Wärme		Spez. Wärme
Cyklohexanon	0·433	Cyklohexanol	0·417
o-Methylcyklohexanon . .	0·436	*o*-Methylcyklohexanol . .	0·418
m-Methylcyklohexanon . .	0·441	*m*-Methylcyklohexanol . .	0·422
p-Methylcyklohexanon . .	0·441	*p*-Methylcyklohexanol . .	0·423

6. Oberflächenspannungen.

Die Oberflächenspannungen wurden nach der Steighöhenmethode in Kapillaren gemessen, und zwar nach der Versuchsanordnung, wie sie in der Arbeitsanleitung von Stähler[1]) genau beschrieben ist. Die von uns benutzte Kapillare hatte einen Radius von 0·29 mm. Nach den Erfahrungen von Ramsay und Shields[2]) sind bei Flüssigkeiten von höherer innerer Reibung Anomalien in der Berechnung des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie zu erwarten, und Herz und Schuftan konnten in ihrer anfangs zitierten Abhandlung feststellen, dass bei Tetralin und Dekalin die Temperaturkoeffizienten erst weit über 100° den normalen Wert (2·12) annehmen. Da wir es hier wenigstens zum Teil mit Flüssigkeiten zu tun haben, deren Zähigkeit ganz enorm ist, so haben wir auf die Verfolgung der Oberflächenspannung bei verschiedenen Temperaturen von vornherein verzichtet und uns mit der Feststellung eines Wertes bei einer mittleren Temperatur begnügt. Wir glauben die Zuverlässigkeit der nachfolgenden Oberflächenspannungskoeffizienten dadurch verbürgt zu haben, dass wir trotz der grossen Zähigkeiten unseres Versuchsmaterials bei sehr zahlreich wiederholten Versuchen stets die gleichen Steighöhen mit dem Kathetometer ablasen.

Die Koeffizienten der Oberflächenspannung in $\frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$ bei 45° C. betragen:

Cyklohexanon	32·33	Cyklohexanol	31·37
o-Methylcyklohexanon . .	29·61	*o*-Methylcyklohexanol . .	29·43
m-Methylcyklohexanon . .	28·36	*m*-Methylcyklohexanol . .	27·13
p-Methylcyklohexanon . .	28·91	*p*-Methylcyklohexanol . .	27·94

[1]) Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie 1914, III. Band, I. Hälfte, S. 262.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 433 (1893).

In beiden Fällen wird durch den Eintritt der Methylgruppe der Koeffizient der Oberflächenspannung gegenüber der Grundsubstanz vermindert; auch der Einfluss der Stellung des Methyls ist erkennbar und äussert sich bei den Hexanonen und Hexanolen im gleichen Sinne.

7. Berechnungen.

Aus den hier bestimmten Eigenschaften der Flüssigkeiten lassen sich einige Schätzungen anderer physikalischer Konstanten folgern.

Nach der Regel von Guldberg-Guye[1]) ist das Verhältnis der absolut gezählten Siedetemperatur T_s zu der ebenso gezählten kritischen Temperatur T_k

$$\frac{T_s}{T_k} = 0{\cdot}64\,^{2}).$$

Danach kann man die kritische Temperatur des Cyklohexanons zu 670° abs. bestimmen. Nach Thorpe und Rücker[3]) besteht zwischen dem Ausdehnungskoeffizienten a bei der Temperatur T und T_k die Beziehung

$$a = \frac{1}{2\,T_k - T},$$

wonach sich aus dem von uns vorhin angeführten Ausdehnungskoeffizienten bei rund 20° T_k zu 693° ergibt; beide Angaben stimmen genügend überein: Mittel 681·5. Dass dieser Wert bei anderen Eigenschaftsberechnungen sich als brauchbar erweist, geht aus einer Beziehung der inneren Reibung hervor. Nach van Aubel[4]) gilt für die Temperaturabhängigkeit von $1 : \varepsilon$

$$1 : \varepsilon = m - n \log (T_k - T),$$

wobei m und n Konstanten sind. Die Anwendbarkeit dieser Formel konnte der eine von uns[5]) vor kurzem bestätigen. Jetzt haben wir nachgerechnet, dass sich beim Cyklohexanon $1 : \varepsilon$ nach van Aubel unter Einsetzung von $T_k = 681{\cdot}5°$ ebenso gut darstellen lässt als nach der Formel von Batschinsky.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 374 (1890); Bull. Soc. Chim. [3] **4**, 262 (1890).

[2]) R. Lorenz, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **94**, 240 (1916). W. Herz, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **94**, 1 (1916), **95**, 253 (1916). van Laar, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **104**, 81 (1918).

[3]) Journ. Chem. Soc. **1884**, 135.

[4]) Compt. rend. **173**, 384 (1921).

[5]) Herz und Martin, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **132**, 41 (1923).

Nach Lorenz[1]) ist die Dichte beim absoluten Nullpunkte (im Sinne der übereinstimmenden Zustände) d_0 aus der Siedepunktsdichte d_s oder einer beliebigen Dichte d im flüssigen Zustande bei der Temperatur T zu ermitteln nach den Gleichungen

$$d_0 = 1{\cdot}41 \cdot d,$$

$$d_0 = d\left(0{\cdot}77 + 0{\cdot}64\,\frac{T}{T_s}\right).$$

Wir erhalten d_0 nach dem ersten Ausdruck zu 1·1699 und nach dem zweiten (aus der Dichte bei 91·5°) zu 1·1604 in genügender Übereinstimmung; Mittel 1·1652. Die kritische Dichte d_k kann man setzen[1]

$$d_k = \frac{d_0}{3{\cdot}75} = 0{\cdot}3102.$$

Von Herz[2]) ist vor einiger Zeit bei Untersuchungen über das Theorem der übereinstimmenden Zustände nachgewiesen worden, dass das Verhältnis der absoluten inneren Reibungen bei $^1/_2$ und $^7/_{12}$ der absolut gezählten kritischen Temperatur im Durchschnitt etwa 1·8 beträgt. Berechnen wir für Cyklohexanon diese Werte nach der Batschinskyschen Formel, so finden wir

$$\frac{\varepsilon_{^1/_2 T_k}}{\varepsilon_{^7/_{12} T_k}} = \frac{0{\cdot}00999}{0{\cdot}00579} = 1{\cdot}72.$$

In derselben Arbeit hat Herz gezeigt, dass der Brechungsquotient beim absoluten Nullpunkt n_0 und der bei der kritischen Temperatur n_{T_k} das Verhältnis rund 1·38 und der Brechungsquotient bei der halben kritischen Temperatur $n_{^1/_2 T_k}$ zu n_{T_k} das Verhältnis rund 1·26 bilden. Diese Brechungsquotienten lassen sich aus dem von uns vorhin bestimmten Brechungsquotienten berechnen, da bekanntlich das spezifische Brechungsvermögen nach Gladstone-Dale oder Lorentz-Lorenz als unabhängig von der Temperatur konstant gesetzt werden kann.

$$n_{T_k} = 1{\cdot}1361$$

$$n_0 = 1{\cdot}5770$$

$$n_{^1/_2 T_k} = 1{\cdot}4280$$

$$\frac{n_0}{n_{T_k}} = 1{\cdot}39 \quad \text{und} \quad \frac{n_{^1/_2 T_k}}{n_{T_k}} = 1{\cdot}26.$$

Die Verhältnisse entsprechen also dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **94**, 246 (1916).

[2]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **123**, 132 (1922).

Von Smith[1]) ist zuerst darauf aufmerksam gemacht worden, dass alle Stoffe bei der kritischen Temperatur den gleichen Brechungsquotienten in Höhe von 1·126 haben sollen. Der oben berechnete Wert für das Cyklohexanon weicht davon nur um knapp 0·9% ab[2]).

Die gleichen Schätzungen lassen sich natürlich auch für das Cyklohexanol, das *o*-Methylcyklohexanon und das *o*-Methylcyklohexanol durchführen. Bei den anderen vier Stoffen haben wir auf diese Ermittelungen verzichtet, da hier der normale Siedepunkt nicht feststellbar ist und damit die wichtigste Grundlage für diese Berechnungen fortfällt.

Cyklohexanol.

T_k nach Guldberg-Guye: 679° abs.; nach Thorpe-Rücker: 768° abs.; Mittel: 723° abs.

d_0 aus d_s: 1·1847; d_0 aus der Dichte bei 90°: 1·1672; Mittel: 1·1759.

d_k aus $d_0 = 0{\cdot}3136$.

$n_0 = 1{\cdot}6033$, $n_{T_k} = 1{\cdot}1413$, $n_{1/2\,T_k} = 1{\cdot}4363$, $\frac{n_0}{n_{T_k}} = 1{\cdot}405$, $\frac{n_{1/2\,T_k}}{n_{T_k}} = 1{\cdot}258$.

***o*-Methylcyklohexanol.**

T_k nach Guldberg-Guye: 687° abs.; nach Thorpe-Rücker: 671° abs.; Mittel: 679° abs.

d_0 aus d_s: 1·1308; d_0 aus der Dichte bei 90°: 1·1273; Mittel: 1·1290.

d_k aus $d_s = 0{\cdot}3011$.

$n_0 = 1{\cdot}5809$, $n_{T_k} = 1{\cdot}1369$, $n_{1/2\,T_k} = 1{\cdot}4378$, $\frac{n_0}{n_{T_k}} = 1{\cdot}390$, $\frac{n_{1/2\,T_k}}{n_{T_k}} = 1{\cdot}265$.

***o*-Methylcyklohexanon.**

T_k nach Guldberg-Guye: 685° abs.; nach Thorpe-Rücker: 683° abs.; Mittel: 684° abs.

d_0 aus $d_s = 1{\cdot}1317$; d_0 aus der Dichte bei 90° = 1·1259; Mittel: 1·1288.

d_k aus $d_s = 0{\cdot}3010$.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. London **87**, Ser. A. 366 (1912); vgl. van Aubel, Physik. Zeitschr. **14**, 302 (1913); Prud'homme, Journ. de Chim. Phys. **11**, 589 (1913); Herz, Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 323 (1921).

[2]) Vgl. Herz, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 175 (1921).

$n_0 = 1.5664$, $n_{T_k} = 1.1341$, $n_{1/2\,T_k} = 1.4248$, $\frac{n_0}{n_{T_k}} = 1.381$, $\frac{n_{1/2\,T_k}}{n_{T_k}} = 1.256$.

Die Quotienten der Brechungsquotienten fügen sich wieder den Regeln der übereinstimmenden Zustände nach Herz ein. Die Brechungsquotienten bei der kritischen Temperatur weichen von dem Normalwerte maximal nur um 1·5% ab.

Beim *o*-Methylcyklohexanon haben wir schliesslich noch $\varepsilon_{1/2\,T_k}$ und $\varepsilon_{7/12\,T_k}$ nach der Formel von Batschinsky berechnet.

$$\frac{\varepsilon_{1/2\,T_k}}{\varepsilon_{7/12\,T_k}} = \frac{0.00805}{0.00479} = 1.68.$$

Bei den beiden Cyklohexanolen haben wir keine Möglichkeit, $\varepsilon_{1/2\,T_k}$ und $\varepsilon_{7/12\,T_k}$ zu berechnen, da wegen der hohen Assoziation die Formeln von Batschinsky und von Meyer und Rosencranz nicht anwendbar sind.

8. Innere Reibung einiger Gemische von Cyklohexanon bzw. Cyklohexanol einerseits und Alkoholen anderseits.

Zum Schluss haben wir eine Reihe von Gemischen des Cyklohexanons bzw. Cyklohexanols mit Alkoholen auf ihre innere Reibung untersucht. Es interessierte uns, zu erfahren, ob die beiden Stoffe, von denen der eine, wie wir vorher gezeigt haben, den Regeln von Rosencranz und Meyer und von Batschinsky gehorcht und der andere nicht, sich in entsprechenden Mischungen gleichartig verhalten oder ob sich charakteristische Unterschiede dabei zeigen. Dabei hatten wir noch die Beobachtung von Herz und Rathmann[1]) in der Erinnerung, die bei chlorierten Kohlenwasserstoffen trotz naher chemischer Verwandtschaft in den Mischungen bedeutende Differenzen nachweisen konnten.

Als Alkohole für die Mischungen wurden Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol benutzt. Zur Reinigung wurden sie mehrere Tage über Kalkoxyd stehen gelassen und dann mit Kalkoxyd und Calciumspänen, die mit Äther gereinigt waren, mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Methylalkohol: Siedepunkt 64·5° bei 759·9 mm Druck. $d_{25/4}$ 0·7863,
Äthylalkohol: Siedepunkt 78·0° bei 759·2 mm Druck. $d_{25/4}$ 0·78485.
Propylalkohol: Siedepunkt 97·1° bei 751·5 mm Druck. $d_{25/4}$ 0·8050.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 589 (1913).

Cyklohexanon.

$t°$	d	η	ε	$1:\varepsilon$
		Mit 10 Volumprozent Methylalkohol.		
24·0	0·9319	1·624	0·01486	67·27
39·1	0·9163	1·713	0·01150	86·98
50·0	0·9064	1·813	0·00997	100·2
		Mit 60 Volumprozent Methylalkohol.		
24·0	0·8558	0·775	0·00710	140·9
39·1	0·8411	0·864	0·00593	168·5
50·0	0·8305	0·927	0·00510	196·0
		Mit 90 Volumprozent Methylalkohol.		
24·0	0·8046	0·6120	0·00560	178·5
39·1	0·7910	0·7138	0·00479	208·8
50·0	0·7812	0·7543	0·00415	241·0
		Mit 10 Volumprozent Äthylalkohol.		
24·0	0·9270	1·873	0·01714	58·34
39·1	0·9136	1·921	0·01289	77·58
50·0	0·9040	1·956	0·01076	92·95
		Mit 60 Volumprozent Äthylalkohol.		
24·0	0·8478	1·120	0·01025	97·57
39·1	0·8337	1·272	0·00854	117·2
50·0	0·8236	1·293	0·00711	140·6
		Mit 90 Volumprozent Äthylalkohol.		
24·0	0·8020	1·109	0·01015	98·50
39·1	0·7906	1·206	0·00809	123·5
50·0	0·7800	1·234	0·00679	147·3
		Mit 10 Volumprozent Propylalkohol.		
24·0	0·9284	1·926	0·01763	56·72
39·1	0·9153	1·933	0·01297	77·10
50·0	0·9058	1·970	0·01084	92·28
80·0	0·8797	1·988	0·00708	141·3
		Mit 60 Volumprozent Propylalkohol.		
24·0	0·8640	1·780	0·01630	61·36
39·1	0·8499	1·763	0·01183	84·52
50·0	0·8398	1·729	0·00951	105·1
80·0	0·8119	1·575	0·00561	178·3
		Mit 90 Volumprozent Propylalkohol.		
24·0	0·8180	2·014	0·01843	54·26
39·1	0·8055	1·991	0·01336	74·87
50·0	0·7965	1·964	0·01080	92·55
80·0	0·7718	1·603	0·00571	175·2

Durch den Zusatz der Alkohole wird die innere Reibung des Cyklohexanons herabgesetzt und zwar durch den Methylalkohol am meisten, wie die Zusammenstellung folgender Zahlen lehrt:

ε bei 39·1° für Cyklohexanon	0·01549
+ 10 Methylalkohol .	0·01150
+ 10 Äthylalkohol . .	0·01289
+ 10 Propylalkohol .	0·01297

Die absoluten inneren Reibungen sinken natürlich sämtlich mit der Temperatur, nicht aber auch die spezifischen. Durchgehend steigen die letzteren bei den Äthyl- und Methylalkoholgemischen; dagegen sinken sie bei den höchsten Mischungen mit Propylalkohol, ein Zeichen, dass hier die Produkte Ausflusszeit mal Dichte schneller abnehmen als beim Wasser. Durch Methyl- und Äthylalkohol werden die inneren Reibungen des Cyklohexanons dauernd herabgesetzt, wobei der Alkoholeinfluss zuerst am deutlichsten ist. Beim Propylalkohol jedoch nimmt bei der höchsten Alkoholkonzentration die innere Reibung wieder zu; eine passend konstruierte Kurve wird also nicht einen kontinuierlich fallenden Verlauf zeigen, sondern nach Durchgang durch ein Minimum wieder ansteigen.

Berechnet man nach Meyer und Rosencranz oder nach Batschinsky die inneren Reibungen der mittleren Konzentrationen dieser Mischungen aus den jeweiligen beiden äussersten Reibungswerten, so zeigen beide Formeln im allgemeinen eine leidliche Übereinstimmung, die bei wachsendem Alkoholgehalt geringer wird und bei der höchsten Propylalkoholkonzentration ganz schlecht ausfällt.

Der Einfluss der Alkohole auf das Cyklohexanol ist zwar im einzelnen von ihrer Wirkung auf das Cyklohexanon unterschieden, aber die Differenzen sind doch nicht prinzipieller Art (siehe die Tabelle auf S. 38). Auch hier wird durch die Alkoholzusätze die innere Reibung des Cyklohexanols herabgesetzt und zwar wieder durch den Methylalkohol am meisten.

ε bei 39·1° für Cyklohexanol	0·2032
+ 30 Methylalkohol .	0·02623
+ 30 Äthylalkohol . .	0·04233
+ 30 Propylalkohol .	0·11371

Die spezifischen inneren Reibungen sinken stetig mit wachsender Temperatur bei allen Gemischen mit Propylalkohol, dem niedrigsten

Cyklohexanol.

$t°$	d	η	ε	$1:\varepsilon$
		Mit 30 Volumprozent Methylalkohol.		
24·0	0·8989	4·597	0·04208	23·76
39·1	0·8859	3·923	0·02633	37·99
50·0	0·8780	3·902	0·02146	46·59
		Mit 60 Volumprozent Methylalkohol.		
24·0	0·8507	1·418	0·01298	77·06
39·1	0·8383	1·482	0·00994	100·6
50·0	0·8293	1·563	0·00860	116·3
		Mit 90 Volumprozent Methylalkohol.		
24·0	0·8005	0·6864	0·00628	159·2
39·1	0·7888	0·7706	0·00517	193·4
50·0	0·7804	0·8826	0·00485	206·0
		Mit 30 Volumprozent Äthylalkohol.		
24·0	0·8991	9·848	0·09013	11·09
39·1	0·8875	6·309	0·04233	23·64
50·0	0·8792	5·513	0·03032	32·98
		Mit 60 Volumprozent Äthylalkohol.		
24·0	0·8509	2·718	0·02488	40·19
39·1	0·8388	2·544	0·01707	58·58
50·0	0·8301	2·520	0·01386	72·14
		Mit 90 Volumprozent Äthylalkohol.		
24·0	0·8025	1·437	0·01315	76·02
39·1	0·7900	1·448	0·00971	102·9
50·0	0·7801	1·472	0·00809	123·5
		Mit 30 Volumprozent Propylalkohol.		
39·1	0·9209	16·946	0·11371	8·79
50·0	0·9120	13·188	0·07252	13·79
80·0	0·8877	6·933	0·02468	40·51
		Mit 60 Volumprozent Propylalkohol.		
39·1	0·8491	4·171	0·02799	35·73
50·0	0·8401	3·801	0·02091	47·83
80·0	0·8153	2·778	0·00989	101·1
		Mit 90 Volumprozent Propylalkohol.		
39·1	0·8074	2·629	0·01764	56·69
50·0	0·7981	2·590	0·01425	70·19
80·0	0·7725	1·955	0·00696	143·7

Methylalkoholgemisch und den beiden niedrigeren Äthylalkoholgemischen, während sie bei dem höchsten Äthylalkoholgemisch und den beiden höheren Methylalkoholgemischen entsprechend steigen. In allen Fällen wird mit grösserem Alkoholgehalt die innere Reibung verkleinert.

Bei reinem Cyklohexanol stimmten die Formeln von Meyer und Rosencranz und von Batschinsky nur schlecht. Dasselbe zeigt sich hier bei den Mischungen mit Propylalkohol; dagegen liefern die Methylalkohol- bzw. Äthylalkoholmischungen eine zum Teil recht befriedigende Übereinstimmung.

Es sei noch bemerkt, dass sich die Dichten aller Mischungen sehr gut durch die Mendelejeffsche Gleichung darstellen lassen, was in Einklang mit früheren Erfahrungen von Herz[1]) steht.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 63 (1914).

Breslau, Physik.-chem. Abteilung des chem. Instituts der Universität.
10. März 1924.

Über die Nernstsche Ableitung der Clausius-Clapeyronschen Gleichung.

Von

Richard Lorenz.

(Eingegangen am 3. 3. 24.)

Wohl in allen Auflagen seines berühmten Lehrbuches der theoretischen Chemie bringt Nernst eine Ableitung der Formel von Clausius-Clapeyron mit Hilfe der Gleichung der freien Energie von Gibbs-Helmholtz, dadurch ausgezeichnet, dass sie von überraschender Einfachheit ist. Gegen diese Ableitung sind mir jedoch wiederholt Zweifel und Einwände bekannt geworden, zuweilen solche, die so weit gingen, sie als ganz verfehlt zu verwerfen. Bei der berechtigten grossen Verbreitung, die dieses Hauptwerk der physikalischen Chemie in der ganzen Welt besitzt, und seinem Einfluss im Unterricht auf Lehrer und Schüler, dürfte die nachfolgende Darlegung der strengen Korrektheit der Nernstschen Ableitung willkommen sein, wobei ich mir bewusst bin, dem „ganz geübten" Thermodynamiker kaum etwas Neues bringen zu können.

Nernst verfährt wörtlich in folgender Weise:

„Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie liefert eine wichtige Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und der Änderung des Dampfdruckes mit der Temperatur; analog wie wir das Überströmen eines Gases in einen luftleeren Raum betrachteten, wollen wir nunmehr auf die Verdampfung eines Grammes Flüssigkeit im Vakuum die Gleichung

$$A - U = T\frac{dA}{dT}$$

anwenden. Das Volumen, welches der verdampfenden Flüssigkeit zur Verfügung steht, wählen wir gleich der Differenz zwischen den spezifischen Volumina von gesättigtem Dampf V und Flüssigkeit V', dann wird

$$A = p(V-V'); \quad \frac{dA}{dT} = \frac{dp}{dT}(V-V'); \quad U = p(V-V') - l$$

und somit wird

$$l = T\frac{dp}{dT}(V-V')."$$

Dies ist die erwähnte sehr einfache Nernstsche Ableitung der Gleichung von Clausius-Clapeyron.

Die Einwände, welche meist „gegen die Strenge" dieser Ableitung gemacht werden, lassen sich etwa folgendermassen zusammenfassen:

„Die Arbeit, welche bei der Verdampfung geleistet wird, ist $A = pv$[1]). Nunmehr soll aber gemäss der Gleichung von Gibbs-Helmholtz der Differentialquotient $\frac{dA}{dT}$ gebildet werden. Demgemäss ist die Arbeit A zu differentiieren. Das Differential heisst aber

$$dA = pdv + vdp,$$

während Nernst

$$dA = vdp$$

schreibt. Gewiss müsse zur Ableitung der Dampfspannungskurve gerade eine Veränderung des Druckes in Rechnung gesetzt werden, aber in der Gleichung der Arbeit selbst ist bei der Verdampfung der Druck p konstant und gerade das Volum v veränderlich. Aus diesem Grunde sei es nicht deutlich einzusehen und daher unklar, wieso bei der Differentiation das Glied $p \cdot dv$ verschwindet."

So ungefähr sind die Einwände, die ich gelegentlich nicht nur von Studenten, sondern auch von Fachgenossen gehört habe. Die Antwort, welche hierauf zu geben ist, lautet: diese „Unklarheit" liegt nicht in der Ableitung von Nernst begründet, sondern betrifft eine — allerdings merkwürdig weit verbreitete — Unkenntnis der Formel von Gibbs-Helmholtz, auf welche ich bereits im Jahre 1908 aufmerksam gemacht habe[2]), weil dies auch damals schon notwendig war. Inzwischen hat Nernst meine Darstellung in seine „Grundlagen des neuen Wärmesatzes" ganz ausführlich aufgenommen[3]), die ganze Angelegenheit noch einmal klar und deutlich beleuchtet, aber trotzdem scheinen, wie solche Einwände zeigen, diese Kenntnisse immer noch nicht genügend allgemein verbreitet zu sein. Die Sache ist an sich ganz einfach, man muss nur wissen, dass die Formel

$$A - U = T\frac{dA}{dT},$$

[1]) Wobei $V - V' = v$ gesetzt wurde.

[2]) Richard Lorenz und M. Katayama, Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 119 (1908).

[3]) W. Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle a. S. 1918, S. 174.

worin A die freie Energie ist, von Helmholtz lediglich für konstantes Volum abgeleitet ist, und für dieses allein gilt. „Der Differentialquotient $\frac{dA}{dT}$ ist so zu bestimmen, dass mit der Erwärmung des Systems keine Arbeitsleistung verbunden ist“[1]. Man darf diese Formel also auch nicht ohne nähere Überlegung auf die elektromotorischen Kräfte von galvanischen Ketten anwenden, wenn diese Ketten sich, wie dies meist geschieht, bei konstantem Druck und nicht bei konstantem Volum betätigen[2]. Für diejenigen, die sich dies nicht merken können, möchte man ein für allemal die Formel von Gibbs-Helmholtz in der Form schreiben[3])

$$A - U = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v.$$

Umgekehrt folgt aus dem soeben Gesagten die völlig strenge Richtigkeit der Nernstschen Ableitung der Clausius-Clapeyronschen Gleichung, denn Nernst bestimmt beim Differentiieren der Arbeit $A = p \cdot v$ den Differentialquotienten so, dass „mit der Erwärmung des Systems keine Arbeitsleistung verbunden ist“, d. h. er bildet den partiellen Differentialquotienten bei konstantem Volum

$$\partial A = v\,dp.$$

Ich mache darauf aufmerksam, dass es noch mehrere derartige Fälle in dem Lehrbuch der theoretischen Chemie gibt, die sich ganz auf dieselbe Weise erledigen, doch genügt es, im vorliegenden die „Strenge der Ableitung“ dargelegt zu haben. Möge uns daher unser „Nernst“ noch lange die Richtschnur unseres Unterrichts bleiben!

---

[1]) Nernst, loc. cit., S. 172. Helmholtz (Ges. Abh. II, S. 978) schreibt: „Nachträglicher Zusatz. Es ist oben vielleicht nicht deutlich genug hervorgehoben, dass die entwickelten Sätze nur gelten, wenn die Parameter so gewählt sind, dass bei ihrer Konstanz Änderung der Temperatur mit keiner Arbeitsleistung verbunden ist.“

[2]) Richard Lorenz und M. Katayama, loc. cit.

[3]) Oder noch besser:

$$\mathfrak{F} - U = T\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}\right)_v,$$

worin $\mathfrak{F}$ die freie Energie ist; weil die Grösse A, wenn sie die Arbeit zur Überführung eines Systems von einem Zustande in einen anderen darstellt, im Gegensatz zu $\mathfrak{F}$ nicht eindeutig thermodynamisch bestimmt ist, sondern prinzipiell abhängig vom Wege ist.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Der heutige Stand unserer Kenntnisse von den Dielektrizitätskonstanten der wässerigen und nichtwässerigen Elektrolytlösungen.

Von

P. Walden und H. Ulich.

(Eingegangen am 2. 4. 24.)

I. Theoretische Bedeutung des Problems.

Seitdem von W. Nernst[1]) und J. J. Thomson[2]) erkannt wurde, dass bei der elektrolytischen Dissoziation gelöster Stoffe die Dielektrizitätskonstante (D. K.) des Lösungsmittels von ausschlaggebendem Einfluss sein muss, so dass deren Grösse direkt als Mass der dissoziierenden Kraft des Mediums angesprochen werden kann, ist diese Konstante in weit höherem Grade als vorher Gegenstand der experimentellen Forschung geworden. Während nun aber für die Lösungsmittel selbst heutzutage ein reiches und den meisten Ansprüchen der Physikochemiker genügendes Material vorliegt, muss, worauf wir durch diesen Beitrag erneut hinweisen wollen, die Frage, wie sich die Dielektrizitätskonstanten der Medien unter dem Einfluss der gelösten Elektrolyte ändern, als noch keineswegs genügend geklärt betrachtet werden. Dass ein grosses Bedürfnis nach eingehender Bearbeitung dieses Gebietes besteht, ist seit Erscheinen der genannten richtunggebenden Arbeiten nie verkannt worden; trotzdem haben sich die experimentellen Schwierigkeiten als so gross erwiesen, dass selbst heute noch die erhaltenen Resultate nur als ganz unzureichend bezeichnet werden können.

---

[1]) Göttinger Nachrichten Nr. 12 (1893); Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 531 (1894).
[2]) Phil. Mag. **36**, 320 (1893).

Der Ursprung des dieser Frage entgegengebrachten Interesses hat sich in den letzten Jahren wesentlich verschoben. Früher neigte man der Hoffnung zu, die Abweichungen der starken Elektrolyte (in Lösungen) vom Massenwirkungsgesetz, sowie die eigenartige „Neutralsalzwirkung" ursächlich verknüpfen zu können mit der Änderung der D. K. und damit der dissoziierenden Kraft des Lösungsmittels infolge der Konzentrationszunahme der zugesetzten Elektrolyte. Hierauf wies wohl zuerst H. Euler[1]) im Jahre 1899 hin. Im Falle der Annahme einer totalen Dissoziation der starken Salze, wie sie gegenwärtig vielfach vertreten wird, würde die Frage nach dem Massenwirkungsgesetz für unsere Betrachtung der D. K. ihre Bedeutung verlieren. Dabei darf man aber nicht übersehen, wie beschränkt doch das Gebiet ist, auf dem man die ausschliessliche Existenz von Einzelionen annehmen darf und für das der moderne Physiker — auf Grund dieser Voraussetzung — unter der Berücksichtigung der interionischen Kräfte die osmotischen Erscheinungen, die Leitfähigkeitskurven und die Ionenaktivitäten berechnen kann, oder zu berechnen hoffen darf (Milner, P. Hertz, N. Bjerrum, Debye und Hückel). Dieser Bereich, das Gebiet der eigentlichen „verdünnten Lösungen", nimmt nur bei den gut dissoziierenden Medien oder bei hohen Temperaturen einen mehr oder weniger beträchtlichen Raum ein, namentlich beim Wasser, und in geringerem Masse, wie wir demnächst nachzuweisen hoffen, bei Medien wie Methyl- und Äthylalkohol, während er sich mit abnehmender D. K. der Lösungsmittel zunehmend der Beobachtung entziehen dürfte. Wenn nun auch für die jenseits dieses Grenzgebietes liegenden „konzentrierten" Lösungen die Annahme der Existenz des „undissoziierten Moleküls", wie man es sich früher vorstellte, und damit das Bestehen eines einfachen Dissoziationsgleichgewichtes, nach den neueren Anschauungen in Fortfall zu kommen hätte, so treten an dessen Stelle doch mehr oder weniger feste Ionenaggregate, die bei der Erklärung der besonderen Eigenschaften dieser Lösungen denselben Platz einzunehmen hätten wie früher die undissoziierten Moleküle oder Molekülkomplexe. Für deren Bestehen muss die D. K. und ihre eventuelle Änderung mit der Salzkonzentration von ausschlaggebender Bedeutung sein, so dass sich auf diesem Gebiete zwar unsere Ausdrucksweise, an der Problemstellung selbst aber nichts geändert hat. Es muss also auch nach wie vor an die Möglichkeit gedacht werden, das in zahlreichen nichtwässerigen Medien so häufige Auftreten „anormaler Leit-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 619; **29**, 603 (1899).

fähigkeitskurven“[1]) durch die Änderung der D. K. mit zunehmender Konzentration zu erklären, worauf ebenfalls als erster Euler (loc. cit.) aufmerksam machte.

Neues Interesse für das erörterte Problem ist erweckt worden durch die grundlegenden Arbeiten von P. Debye[2]) „Über die kinetische Theorie der Isolatoren“ und „Zur Theorie der anormalen Dispersion im Gebiete der langwelligen elektrischen Strahlung“. Die hierin vertretene Anschauung, dass die meisten Lösungsmittel in grösserer oder kleinerer Zahl fertige Dipole enthalten, hat die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, dass durch die gelösten Stoffe den Lösungen ebenfalls Teilchen von unter Umständen recht beträchtlichem Dipolmoment zugeführt werden können, die dann eine wesentliche Erhöhung der D. K. bewirken müssten. Es ist ferner auf Grund der Debyeschen Rechnungen die Viskosität als ein bestimmender Faktor für die Grösse der D. K. der Lösungen erkannt worden, der bisher wohl vernachlässigt worden ist[3]). Endlich ist das Auftreten einer teilweisen „dielektrischen Sättigung“ in ionenreichen Lösungen eine notwendige Folgerung aus der Debyeschen Theorie. Die ungeheuer starken elektrischen Felder, die die Ionen in ihrer nächsten Nähe umgeben, müssen die Dipole des Lösungsmittels teilweise so festlegen, dass sie der Einwirkung eines äusseren Feldes nicht oder nur in geringem Masse nachgeben können, so dass die Stärke der durch dieses äussere elektrische Feld hervorgerufenen dielektrischen Polarisation, und somit die D. K., sich gegenüber dem reinen Lösungsmittel merkbar vermindern müsste[4]). Herweg[5]) hat bereits experimentell nachgewiesen, dass der nach der Debyeschen Theorie zu erwartende Einfluss starker elektrischer Felder bei Anlegung eines solchen Feldes von aussen tatsächlich auftritt; die Effekte sind allerdings gering (bei Äther ergab sich eine Abnahme der D. K. um etwa $3 \cdot 10^{-5}$ infolge eines Feldes von 6000 Volt über 2·1 mm). Doch muss man in der Nähe von Ionen mit weit höheren Feldstärken rechnen und es würde daher dieser Effekt in einigermassen ionenreichen Lösungen grösser sein. Er sollte dann noch abhängig sein von der Grösse der Ionen und einen Parallelismus mit der Hydratation derselben aufweisen.

---

[1]) Siehe Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, Barth 1924, Kap. VII c.

[2]) Phys. Zeitschr. **13**, 97 (1912); Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 777 (1913).

[3]) Zu erinnern wäre hierbei, dass schon früher empirisch die dissoziierende Kraft (bzw. D. K.) mit dem Assoziationsgrad des Mediums und der damit parallel gehenden Viskosität verknüpft worden ist (Crompton, Dutoit und Mitarbeiter).

[4]) Vgl. Debye und Hückel, Phys. Zeitschr. **24**, 205 (1923).

[5]) Zeitschr. f. Physik **3**, 36 (1920).

Der tiefere Einblick, den die Debyesche Theorie in den Mechanismus der hier vorliegenden Erscheinungen gewährt, lässt eine eingehende Erforschung des erörterten Problems von neuem besonders reizvoll und erfolgversprechend erscheinen. Würde es gelingen, den Einfluss der Viskosität und der dielektrischen Sättigung infolge der Ionenladungen in einigen Fällen in Übereinstimmung mit der Debyeschen Rechnung zu konstatieren, so müsste sich umgekehrt aus Erscheinungen, die den quantitativen Forderungen der Theorie nicht genügen, Wichtiges über den Zustand der gelösten Stoffe oder auch des Lösungsmittels folgern lassen. Ein Beispiel hierfür bietet bereits die Arbeit von Blüh[1]) dar, in der aus dem Anstieg der D. K. in wässerigen Lösungen von Sulfanilsäure, Helianthin, *o*- und *p*-Aminobenzoesäure, Hippursäure auf die Existenz von Zwitterionen, also Gebilden mit grossem Dipolmoment, geschlossen wird. Es sei ferner auf die Messungen von Errera[2]) an V_2O_5-Hydrosolen hingewiesen, deren enorm hohe D. K. in Übereinstimmung mit ihrer optischen Anisotropie auf eine stäbchenförmige Gestalt der Teilchen schliessen lässt.

II. Zusammenstellung der experimentellen Resultate.

Wir ordnen die Ergebnisse der bisherigen Experimentalarbeiten über die D. K. elektrolytisch leitender Lösungen nach den angewandten Methoden. Die Temperaturen sind nicht besonders vermerkt, es handelt sich in allen Fällen um Zimmertemperatur.

a) Methode der Wellenlängenmessung.

Obwohl sie Drude nicht als erster angewandt hat, wird sie doch nach diesem, der sie ausgestaltete und vielfach benutzte, als 1. Drude-Methode bezeichnet. Bei ihr wird die Länge kurzer, an einem Lecherschen Drahtsystem entlang geführter Wellen unmittelbar sowohl in Luft, wie in dem zu untersuchenden Medium gemessen. Sie liefert also den Brechungsexponenten n (d. i. das Verhältnis der Wellenlänge in Luft zu der in dem betreffenden Medium). Für nicht absorbierende Medien ist nun das Quadrat des Brechungsexponenten mit der D. K. ε identisch:

$$n^2 = \varepsilon,$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 341 (1923); siehe auch A. Thiel u. A. Dassler, Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 298 (1924).

[2]) Kolloidzeitschr. **31**, 59 (1922); **32**, 157, 240, 373 (1923).

während für absorbierende Medien, zu denen alle Leiter des elektrischen Stromes gehören, n und ε durch die Gleichung

$$\varepsilon = n^2 (1 - k^2)$$

verknüpft sind, wo k den Absorptionskoeffizienten der Lösung darstellt. Handelt es sich nur um „normale" Absorption, d. h. solche, die durch die Leitfähigkeit bedingt ist, so lässt sich k durch Integration der Maxwellschen Gleichungen berechnen[1]). Dies trifft für wässerige Lösungen starker Elektrolyte erfahrungsgemäss zu.

Die Resultate, die Drude nach dieser Methode an wässerigen $CuSO_4$- und $NaCl$-Lösungen von jeweils etwa gleicher Leitfähigkeit erhielt[2]), sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt. Es stehen in der ersten Zeile die ungefähren spezifischen Leitfähigkeiten ($\varkappa$) in $cm^{-1}\,Ohm^{-1}$ der Lösungen, auf die sich die darunter in der zweiten und dritten Zeile stehenden Wellenlängen (λ, in cm) beziehen. In der vierten Zeile stehen die Wellenlängen, die sich aus dem theoretisch berechneten k und mit Hilfe der D. K. des reinen Wassers ergeben würden. Die halbe Wellenlänge in reinem Wasser war 4·10 cm, in Luft 37 cm.

$\varkappa \cdot 10^{-6}$ (ungefähr)	575	2900	5300	8000	12000
$CuSO_4$ λ	4·09	4·07	4·09	4·06	4·05
$NaCl$ λ	4·08	4·11	4·05	4·02	—
λ theoretisch	4·10	4·09	4·06	4·00	3·90

Die Lösungen grösster Konzentration sind hierbei für $CuSO_4$ etwa 0·4 norm., für $NaCl$ 0·08 norm. In einer weiteren Tabelle werden auch Resultate an konzentrierteren Lösungen angeführt, die aber untereinander wenig übereinstimmen und von Drude selbst als viel ungenauer bezeichnet werden, da die starke Absorption eine zuverlässige Messung der Wellenlängen nicht mehr zuliess. Jedoch zeigen sie immerhin, dass die Natur des Salzes wohl fast ohne Einfluss auf die Wellenlänge ist, die letztere also im wesentlichen durch die Leitfähigkeit bestimmt wird.

Die obige Tabelle zeigt, dass die gemessene Wellenlänge anscheinend etwas grösser ist als die berechnete. Es würde dies auf eine Abnahme der D. K. mit wachsendem Salzgehalt schliessen lassen und zwar, wenn wir die D. K. des Wassers = 1 setzen, bis auf etwa

[1]) Drude, Abh. d. sächs. Gesellsch. d. Wissensch., math.-phys. Kl., **23**, 63 (1896).
[2]) Wied. Ann. **59**, 17 (1896).

0·93. Drude bemerkt hierzu selbst: „Wenn auch dieser Schluss wegen der Grösse der Beobachtungsfehler nicht mit voller Sicherheit vorläufig zu ziehen sein mag, so geht doch aus den Beobachtungen zweifellos hervor, dass die D. K. des Wassers durch Auflösung eines Elektrolyten — selbst bis zu der Leitfähigkeit $\varkappa = 12 \cdot 10^{-3}$ — jedenfalls nicht vergrössert wird".

Cohn[1]) hat schon vor Drude nach einer ganz ähnlichen Methode gearbeitet; er fand bei einer Wellenlänge von etwa 3 m folgende Werte:

	$\varkappa \cdot 10^6$	ε
Wasser	7·9	73·5
NaCl-Lösungen	141	74·8
	485	78·5

Hier tritt also selbst in ganz verdünnten Lösungen ($<$ 0·005 norm.), bei denen die Absorption kaum von Einfluss ist, eine erhebliche Zunahme der D. K., ganz im Gegensatz zu Drudes Ergebnissen, hervor. Einen Grund hierfür vermögen wir nicht anzugeben.

b) Kraftwirkungsmethoden.

Hierher gehören die elektrometrischen Methoden von Smale und de Forest Palmer.

Smale[2]) fasst seine Messungen an Elektrolytlösungen in folgender Tabelle zusammen (sie enthält die D. K. bezogen auf Wasser = 1):

Normalgehalt	*KCl*	*HCl*	$CuSO_4$	$^2/_3$ Mannit-Borsäurelösung
0·001	1·013	0·990	—	—
0·002	1·018	1·033	1·012	—
0·005	1·034	1·064	1·017	—
0·008	1·070	1·090	1·050	—
0·01	1·113	1·126	1·086	—
0·02	—	—	1.128	—
0·03	1·160	—	—	—
0·05	—	—	1·155	—
0·333	—	—	—	1·007
0·666	—	—	—	1·019

Die Schwingungszahl betrug 10^6—10^7.

[1]) Wied. Ann. **45**, 370 (1892).
[2]) Wied. Ann. **60**, 625 (1897).

Es zeigte sich also bei den konzentrierteren Lösungen eine sehr beträchtliche Zunahme der D. K. bis zu 16%. Dieser Befund ist im Einklang mit den Ergebnissen von Cohn. In Widerspruch hierzu steht jedoch der Befund von de Forest Palmer[1]), der nach einer prinzipiell ganz ähnlichen Methode arbeitete und auch Wellen von ähnlicher Länge ($\lambda \sim 300$ m) anwandte. Er untersuchte $CuSO_4$- und KCl-Lösungen bis zu einer Leitfähigkeit von $\varkappa = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ hinauf (das entspricht bei KCl einer Normalität von etwa 0·002, bei $CuSO_4$ von etwa 0·005 Äq./Liter), ohne eine sichere Veränderung der D. K. wahrzunehmen. Nach Smale ist bei solchen Konzentrationen die D. K. schon um fast 2% grösser als in reinem Wasser, was de Forest Palmer schwerlich entgangen wäre.

Einen Fehler kann bei dieser Methode die Polarisation der Elektrometerplatten infolge des Stromdurchgangs hervorrufen. Doch sollte dieser bei den hohen Schwingungszahlen für alle von Smale untersuchten Lösungen verschwindend klein sein[2]).

Eine Art Kraftwirkungsmethode ist auch die neuerdings von Fürth[3]) vorgeschlagene, die aber eine experimentelle Verwirklichung noch nicht gefunden hat. Sie soll von der Grösse der Leitfähigkeit der zu untersuchenden Flüssigkeiten ganz unabhängig sein. Doch scheinen uns die entgegenstehenden experimentellen Schwierigkeiten sehr gross zu sein.

c) Die Nernstsche Brückenmethode.

Diese sowie die beiden folgenden sind Kapazitätsmethoden, bei denen die Abhängigkeit der Kapazität eines Kondensators von der D. K. des zwischen seinen Belegungen befindlichen Mediums die Grundlage der Messung bildet. Die Nernstsche Methode zeichnet sich vor den anderen dadurch aus, dass bei ihr der die scheinbare Kapazität des Kondensators ändernde Einfluss der Leitfähigkeit des Dielektrikums direkt bei der Messung eliminiert wird und somit keine nachträglichen Korrekturen notwendig werden. Andererseits ist ihre Anwendbarkeit leider beschränkt. Die störende Wirkung der Leitfähigkeit beruht bei den Kapazitätsmethoden einerseits auf der Polarisation, andererseits darauf, dass die Potentialdifferenz der beiden Kondensatorplatten sich bei mangelhafter Isolation der einen von der anderen auf direktem Wege (durch das trennende Dielektrikum hindurch) ausgleichen kann;

[1]) Phys. Rev. **14**, 38 (1902).
[2]) M. Wien, Wied. Ann. **58**, 37 (1896).
[3]) Zeitschr. f. Physik **22**, 98 (1924).

beide Störungen werden um so weniger bemerkbar werden —, bei gegebener Leitfähigkeit —, mit je kürzeren Schwingungen man arbeitet. Hier ist nun leider der Nernstschen Methode eine Grenze gesetzt. Bei hochfrequenten Schwingungen ($\lambda <$ etwa 300 m) ist sie nicht mehr anwendbar, hauptsächlich wegen des Skineffektes und des wachsenden Einflusses kleinster Änderungen der Kapazitäten und Selbstinduktionen der Zuleitungen.

Um die Wichtigkeit einer hohen Schwingungszahl zu zeigen, sei erwähnt, dass Nernst bei Anwendung akustischer Frequenzen[1]) nur Flüssigkeiten bis zu einer Leitfähigkeit $\varkappa = 2 \cdot 10^{-6}$ exakt untersuchen konnte. Bei der weiteren Ausgestaltung seiner Methode[2]) konnte er bei Verwendung einer Schwingungszahl von etwa 10^6 auch Salzlösungen in seine Untersuchungen einbeziehen. Doch traten hierbei sehr grosse Schwierigkeiten auf. Nernst bemerkt hierzu u. a.: „Prinzipiell ist es bei einer derartigen Versuchsanordnung sicher möglich, auch relativ gut leitende Lösungen zu untersuchen, doch gelang es mir bisher nicht, befriedigend genaue Messungen anzustellen. Durch die parallel zu den Messkondensatoren geschalteten Widerstände wird die Empfindlichkeit sehr herabgedrückt... Ausserdem wird durch die Selbstinduktion der Zuleitungsdrähte zum dielektrischen Trog sowohl wie zum Kompensationswiderstand die Einstellung des Messkondensators stark beeinflusst... Diese Verschiebungen sind um so grösser, je geringer der betreffende Widerstand ist, ferner der zugeschalteten Selbstinduktion annähernd proportional. Während sie bei Widerständen unter $3 \cdot 10^4\,\Omega$ unmerklich waren, bildeten sie bei Widerständen von $100\,\Omega$ eine für dielektrische Messungen höchst gefährliche Fehlerquelle...".

„Gewisse andere, allerdings geringere Störungen, auf die ich bei der Untersuchung leitender Lösungen stiess..., lassen mich den zahlreichen und höchst langwierigen Messungen, die ich an besser leitenden Salzlösungen angestellt habe, nicht allzu viel Wert beimessen. Mit allem Vorbehalt teile ich daher nur die folgenden Mittelwerte mit:

0·005 *KCl*	$\varepsilon = 1{\cdot}03$	$(\varkappa = 0{\cdot}62 \cdot 10^{-3})$
0·01 *KCl*	$\varepsilon = 1{\cdot}05$	$(\varkappa = 1{\cdot}22 \cdot 10^{-3})$
$^2/_3$ Borsäure-Mannitlösung	$\varepsilon = 0{\cdot}98$	$(\varkappa = 0{\cdot}96 \cdot 10^{-3})$.

Die Zahlen bedeuten die auf Wasser = 1 bezogenen Werte der D. K. für 18°".

Die hier mitgeteilten Erhöhungen der D. K. würden also das Mass der von Smale gefundenen nicht ganz erreichen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 647 (1894).
[2]) Wied. Ann. **60**, 600 (1897).

Späterhin ist die Nernstsche Methode noch weiter ausgearbeitet und für die Anwendung hoher Frequenzen (bis $\lambda = 300$ m) geeigneter gemacht werden[1]). Doch liegen weitere Messungen an Elektrolytlösungen nicht vor. Jedenfalls dürften solche Wellenlängen die Grenze des mit der Brückenmethode Erreichbaren darstellen und, bei ihrer Anwendung auf leitende Lösungen, auch in den verbesserten Ausführungsformen des Apparates noch grössere Schwierigkeiten bereiten.

d) Die 2. Drude-Methode.

Obwohl diese Methode ebenso wie die unter e) beschriebenen eine Resonanzmethode ist, d. h. eine solche, bei der die bestimmenden Grössen eines Schwingungskreises solange abgeändert werden, bis dieser mit einem Sendekreis von konstant gehaltener Frequenz in Resonanz steht, soll sie doch gesondert behandelt und der Name „Resonanzmethode" im engeren Sinne auf sie nicht angewandt werden. Wir begründen dies damit, dass die gewöhnlich schlechthin als „Resonanzbedingungen" bezeichneten Gleichungen der Elektrodynamik quasistationärer Ströme auf sie nicht anwendbar sind, und dass ferner die Resonanz nicht wie bei den unter e) genannten Methoden durch Angleichung der Kapazität des Systems, sondern wesentlich durch Änderung der Selbstinduktion erreicht wird. Die Absorption der Schwingungen in dem mit einem leitenden Dielektrikum gefüllten Kondensator hat eine Änderung der Resonanzeinstellung zur Folge, so dass eine Korrektur angebracht werden muss, wenn man allein die auf der Änderung der Kapazität des Kondensators (welche durch Einfüllung der zu untersuchenden Flüssigkeit bewirkt wird) beruhende Verschiebung der Resonanzeinstellung zu ermitteln wünscht. Die Berechnung dieser Korrektur durch Integration der Maxwellschen Gleichungen ist von Drude[2]) für seine spezielle Versuchsanordnung annäherungsweise ausgeführt worden. Sie kann danach zurückgeführt werden auf eine Schätzung der Amplitudenschwächung bei der Messung selbst, oder auf eine Berechnung des Absorptionskoeffizienten k (siehe S. 47) mit Hilfe der Leitfähigkeit des Dielektrikums.

Prinzipiell gestattet die Methode, Substanzen bis zu beliebig hoher Leitfähigkeit zu untersuchen. Doch wird hier bei zunehmender Absorption der Einfluss der D. K. ein so geringer, dass die Genauigkeit der Methode sehr bald nicht mehr hinreicht, etwas einigermassen

[1]) Nernst und v. Lerch, Ann. d. Physik **15**, 836 (1904); Hertwig, Ann. d. Physik **42**, 1099 (1913); Joachim, Ann. d. Physik **60**, 570 (1919).

[2]) Wied. Ann. **61**, 466 (1897).

sicheres über die D. K. auszusagen, zumal bei starker Absorption die Sicherheit der Einstellung auf Resonanz sehr abnimmt. Zur Erläuterung sei eine der von Drude a. a. O. mitgeteilten Tabellen hier im Auszug wiedergegeben. Sie bezieht sich auf *NaCl*-Lösungen, und eine Wellenlänge von $\lambda = 73$ cm. Die erste Zeile gibt den Prozentgehalt p der Lösungen an Salz an, die zweite ihre Leitfähigkeiten $\varkappa$ (in cm^{-1}/Ω^{-1}), die dritte die beobachteten Einstellungen $l_{beob.}$, gerechnet in cm von der Einstellung aus, welche sich bei vollkommener Leitfähigkeit des Dielektrikums (also Ersatz des Kondensators durch einen Metallstab) ergeben würde, die vierte die berechneten Einstellungen $l_{ber.}$, denen die Annahmen zugrundeliegen, dass 1. die D. K. die des reinen Wassers geblieben ist, und 2. die Absorption nur auf die Leitfähigkeit zurückzuführen ist.

p	0·045	0·21	0·50	0·99	1·69	2·06	3·89	8·28	25
$\varkappa \cdot 10^4$ . . .	9·5	43	88	164	269	324	553	1040	2123
$l_{beob.}$	5·2	4·8	4·5	4·2	2·8	1·5	0·9	0·4	0·08
$l_{ber.}$	5·2	5·0	4·4	3·3	1·9	1·4	0·6	0·2	0·04

Es werden a. a. O. noch drei Tabellen für $CuSO_4$-Lösungen und eine für *NaCl*-Lösungen gegeben, die zum Teil eine noch etwas bessere Übereinstimmung der berechneten und beobachteten l-Werte ergeben. Drude bemerkt: „In Anbetracht der Unsicherheit der Einstellungen l bei starker Absorption ist die Übereinstimmung zwischen $l_{beob.}$ und $l_{ber.}$ im allgemeinen durchaus befriedigend." Er weist aber selbst darauf hin, dass ein Schluss auf die D. K. kaum möglich ist, da z. B. der beobachtete l-Wert bei der 25%igen *NaCl*-Lösung $\varepsilon = 170$ ergeben würde, während, wie man sieht, mit der Annahme $\varepsilon = 80$ immer noch gute Übereinstimmung erzielt wird. Es beweisen diese Messungen also nur, dass die Absorption eine normale ist, während ein Nachweis dafür, dass die D. K. der untersuchten Lösungen gleich der des Wassers ist, nicht als gegeben angesehen werden darf. Somit ist die 2. Drude-Methode zur Messung der D. K. gut leitender Lösungen ungeeignet. Auch die Messungen Coolidges[1]) mit einer etwas abgeänderten Methode vermögen demnach nichts Genaues über die D. K. der untersuchten Lösungen auszusagen.

Es liegen in diesen Fällen die Verhältnisse ganz ähnlich, wie bei den Untersuchungen Eichenwalds[2]). Derselbe hat die Absorption von Drahtwellen ($\lambda = 5.5$ bzw. 1 m) in wässerigen Lösungen mittels einer

[1]) Wied. Ann. **69**, 125 (1899).
[2]) Wied. Ann. **62**, 571 (1897).

direkten Methode untersucht, und die gefundenen Werte mit dem Resultate seiner Rechnung in Übereinstimmung gefunden, wenn er annahm, dass die Absorption eine normale war (nur durch die Leitfähigkeit bedingt) und die D. K. die des Wassers blieb. Er bemerkt jedoch: „dass der Zahlenwert $\varepsilon = 81$ richtig ist, kann nur für die schwächeren Konzentrationen geschlossen werden, und auch für diese nur mit sehr geringer Annäherung. Mit steigender Konzentration sinkt der Einfluss der Konstanten ε mehr und mehr, bis sie schliesslich . . . nur noch als Korrektionsgrösse auftritt." Als Beispiel wird gezeigt, dass für eine $NaCl$-Lösung von der Leitfähigkeit $\varkappa = 0{\cdot}02$ sich der Wert des Absorptionskoeffizienten etwa innerhalb der Fehlergrenze ändern würde, wenn man ε zwischen 0 und 162 variieren würde.

Dagegen hat Walden[1]) die 2. Drude-Methode auf schwach leitende organische Lösungen anwenden können. Ein Auszug aus seinen Resultaten sei in nachfolgender Tabelle zusammengestellt ($\lambda = 70$ cm).

Lösungsmittel:		Chloroform	Methylenchlorid	Äthylformiat	Aceton	Acetylaceton	Propionitril	Acetonitril
D. K. des Lösungsmittels:		4·95	8·3	8·2	20·4	26·0	26·5	36·3
Salze	Verdünnung							
$N(C_2H_5)_4Br$	10	6·77	—	—	—	—	—	—
	20	5·95	9·9	9·9	—	—	—	—
	50	—	9·0	—	—	—	—	—
$N(C_2H_5)_4J$	50	—	9·35	—	—	—	—	—
	100	—	—	—	—	27·2	—	—
	200	—	—	—	—	—	27·3	37·5
$N(C_3H_7)_4NO_3$ . . .	10	7·2	—	—	—	—	—	—
	20	6·40	10·5	—	—	—	—	—
	40	—	9·5	—	—	—	—	—
$HN(C_2H_5)_2 \cdot HNO_3$	2·5	6·0	—	—	—	—	—	—
	5	5·4	9·1	—	—	—	—	—
	7·5	—	—	8·7	—	—	—	—
$HN(C_2H_5)_2HBr$ . .	5	—	8·7	—	—	—	—	—
	40	—	—	—	21·3	—	—	—
NaJ	10	—	—	9·9	—	—	—	—
	15	—	—	9·45	—	—	—	—
$LiBr$	10	—	—	9·1	—	—	—	—
	15	—	—	8·9	—	—	—	—
CaJ_2	10	—	—	9·2	—	—	—	—
$HgCl_2$	10	—	—	8·5	—	—	—	—

[1]) Bull. Acad. Soc., Petersburg 1912, 305 und 1055.

Die Absorption war entsprechend den geringen Leitfähigkeiten (für die wahrscheinlich bestleitende der untersuchten Lösungen, $N(C_2H_5)_4J$ in Acetonitril, beträgt $\varkappa \sim 8 \cdot 10^{-4}$) sehr klein, so dass eine Korrektur nicht angewandt zu werden brauchte.

Die Waldenschen Resultate zeigen durchweg eine Zunahme der D. K. mit der Konzentration, und zwar am ausgeprägtesten bei den „starken" Salzen, die aus starken Säuren und Basen gebildet sind und in den nicht wässerigen Medien die stärkste Dissoziationstendenz aufweisen, wie bei den tetrasubstituierten Ammoniumsalzen, viel weniger aber bei den schwächeren Salzen, also den niedriger substituierten Ammoniumsalzen oder $HgCl_2$.

Die neueren Untersuchungen von Fürth[1]) und Blüh[2]), die an schwach leitenden wässerigen Lösungen angestellt wurden, seien hier nur kurz erwähnt. Die meisten organischen Nichtleiter und schwachen Säuren, die untersucht wurden, ergaben, wie infolge der niedrigen D. K. dieser Stoffe selbst zu erwarten war, eine Abnahme der D. K. in konzentrierteren Lösungen. Auf die Ausnahme, die die Aminosäuren und verwandte Stoffe machten, wurde oben schon hingewiesen.

e) Resonanzmethoden.

Es handelt sich hier um solche Methoden, bei denen die Resonanz allein durch Änderung der Kapazität eines Systemes erreicht wird. Auch hier wird die Dämpfung der Schwingungen, die durch die unvollkommene Isolation der Kondensatorplatten gegeneinander hervorgerufen wird, einerseits die Schärfe der Resonanz und somit die Genauigkeit der Einstellung vermindern, andrerseits den Resonanzpunkt verschieben, da die Frequenz der Eigenschwingungen eines Schwingungskreises von der Dämpfung abhängt. Jedoch weist Tank[3]) darauf hin, dass der Resonanzpunkt sich bei Schaltung eines Nebenschlusswiderstandes neben einen Kondensator nicht merklich ändert, solange überhaupt die Einstellung noch mit genügender Schärfe vorgenommen werden kann. Die Resonanzmethoden haben zur genauen Messung von Dielektrizitätskonstanten eine vorzügliche Eignung erhalten, seitdem man über Anordnungen zur Erzeugung ungedämpfter Schwingungen von sehr konstanter Frequenz verfügt. Doch haben sie sonderbarerweise bisher für leitende Lösungen noch wenig Resultate beigesteuert.

---

[1]) Ann. d. Phys. **70**, 63 (1923).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 341 (1923).
[3]) Physik. Zeitschr. **17**, 114 (1916).

Zu erwähnen ist Lattey[1]), dessen Arbeit eine Berechnung der infolge der Leitfähigkeit der Medien anzubringenden Korrekturen enthält. Doch vermögen wir uns seinen Darlegungen nicht allenthalben anzuschliessen; insbesondere scheint uns die aus seinen Rechnungen gezogene Schlussfolgerung, dass es eine Täuschung sei, anzunehmen, bei allen Methoden zur Bestimmung der D. K. von Elektrolyten müssten sehr hohe Frequenzen benutzt werden, durchaus den bisherigen experimentellen und theoretischen Feststellungen zu widersprechen[2]). Leider sind aus der Latteyschen Arbeit weder die unkorrigierten Resultate zu ersehen, noch ist genügendes Material mitgeteilt, um den Umfang der von ihm angebrachten Korrekturen zu berechnen oder wenigstens zu schätzen. (Der Sachlage entsprechend, handelt es sich hierbei um Abzüge.) Es ist uns daher nur möglich, die von ihm als korrigiert angegebenen Werte mitzuteilen, soweit sie sich auf wässerige Elektrolytlösungen beziehen. Die tabellierten ε-Werte sind auf die D. K. des reinen Wassers bezogen, die gleich 1·000 gesetzt wurde.

KCl		*CuSO₄*		Tetraäthylammonium-Naphthalin-β-sulfonat	
Normalität	ε	Normalität	ε	Normalität	ε
0·000755	0·98	0·00114	0·93	0·002	0·935
0·000755	0·915	0·00228	0·945	0·005	0·85
0·00151	0·93	0·00456	0·90		
0·00755	0·815				

Die beobachteten Abnahmen sind also sehr gross und zeigen auffällige Unregelmässigkeiten.

III. Zusammenfassung.

Überblickt man die im II. Teil angeführten Versuchsergebnisse, so erhält man ein Bild, das voll von Widersprüchen und Unklarheiten ist. Zwar sind typische starke Elektrolyte in wässeriger Lösung schon oft untersucht worden; allerdings finden wir unter diesen Versuchsobjekten keine Mannigfaltigkeit der Typen, da in merkwürdiger Beharrlichkeit fast nur die Salze *NaCl* (*KCl*) und $CuSO_4$ anzutreffen

[1]) Phil. Mag. **41**, 829 (1921).

[2]) Wenn auch die hohen Frequenzen manche Unannehmlichkeiten mit sich bringen (z. B. eine sehr grosse Empfindlichkeit der Apparatur gegen winzige Kapazitäts- und Selbstinduktionsänderungen, Abhängigkeit der D. K. von der Schwingungszahl infolge anomaler Dispersion bei vielen Medien) so drücken sie doch andererseits die von der Leitfähigkeit des Dielektrikums herrührende Dämpfung auf ein Minimum herab.

sind. Trotz dieser Beschränkung in der Wahl der Untersuchungsobjekte gewähren die Ergebnisse der Messungen keinen sicheren Einblick in die Verhältnisse und gestatten uns kein eindeutiges Urteil, da von den starken Zunahmen der D. K. bei Smale (1897) bis zu den starken Abnahmen bei Lattey (1921), also im Laufe eines Vierteljahrhunderts alle Möglichkeiten experimentell vertreten sind.

Der Grund für diese Diskrepanzen liegt wesentlich in den allen Methoden anhaftenden Mängeln. Es soll hier nur noch auf zwei Punkte hingewiesen werden, die auf die älteren hier angeführten Untersuchungen insgesamt zutreffen: die Inkonstanz der Wellen und die starke Dämpfung der Erregerkreise. Moderne Apparaturen lassen wenigstens diese Fehlerquellen gegenwärtig verhältnismässig leicht überwinden und könnten daher, vorausgesetzt, dass auch die in den meisten Fällen notwendigen Korrekturen berücksichtigt werden, zuverlässigere Werte liefern als die bisherigen. Die bisher zumeist angewandte 2. Drudemethode dürfte aber nur für verdünnte oder überhaupt schwach leitende Lösungen, an deren Untersuchung beim jetzigen Stande des Problems allerdings allein gedacht werden kann, zur Anwendung kommen[1]).

Wenn man vermutungsweise das wahrscheinlichste Resultat der bisherigen Arbeiten auf dem Gebiete der wässerigen Elektrolytlösungen angeben darf, so möchten wir den Messungen Drudes nach seiner 1. Methode besonderes Gewicht beilegen und annehmen, dass die D. K. verdünnter wässeriger Lösungen von starken Elektrolyten etwas niedriger ist als diejenige des Lösungswassers. Ob diese Verminderung in dem Ausmasse stattfindet, wie es die Debyesche Theorie erwarten lässt, ist bisher noch nicht zu ersehen. Die Ansicht einer starken Zunahme der D. K., die eine Abweichung vom Massenwirkungsgesetze (bzw. die so erhebliche Zunahme der Dissoziationskonstante starker Elektrolyte mit zunehmender Konzentration) erklären könnte, dürfte aber jedenfalls abzuweisen sein.

Andererseits halten wir es für sicher, dass die D. K. von Salzlösungen in schlecht dissoziierenden Medien über derjenigen des reinen Lösungsmittels liegt, was sich im Hinblick auf die Debyesche Theorie durch die Bildung oder Existenz komplexer Ionen deuten liesse.

[1]) Herr cand. O. Werner hat im hiesigen Institut unter Anwendung ungedämpfter Schwingungen eine Apparatur nach der Resonanzmethode zusammengestellt und mit ihrer Hilfe Messungen an geeigneten Elektrolytlösungen begonnen.

Rostock, Chemisches Institut der Universität.
März 1924.

Ein einfaches chemisches Mittel, die Wirksamkeit einer Rührvorrichtung zu prüfen.

Von

W. A. Roth.

(Eingegangen am 4. 4. 24.)

Zur Rührung von Kalorimetern für Präzisionszwecke benutzt man bekanntlich rotierende Rührer oder Hubrührer, in letzterem Falle meist übereinander angeordnete gelochte Ringplatten. Beide Rührerarten haben ihre Nachteile. Ist die Umdrehungsgeschwindigkeit des rotierenden Rührers nicht sehr gross und sind die Rührblätter nicht praktisch geformt, so ist nachgewiesenermassen der Temperaturausgleich langsam, wie Jaeger und v. Steinwehr an Verbrennungskalorimetern mittels Thermoelementen nachgewiesen haben: unter der Verbrennungsbombe stagniert das Wasser leicht. Man ist daher vielfach von dem Berthelotschen rotierenden Rührer wieder abgekommen. Bei den Hubrührern wird stets etwas Kalorimeterflüssigkeit mitgehoben, kann verdunsten oder sich am Deckel festsetzen; auch kann, wenn man nicht schlecht leitende Glieder aus Glas oder Ebonit einfügt (Th. W. Richards), durch Wärmeleitung eine kleine Störung eintreten. In praxi wird man aus diesen Gründen in grossen Kalorimetern meist Hubrührer, in kleinen lieber schnell rotierende Rührer verwenden.

Als ich ein Mikroverbrennungskalorimeter konstruierte mit nur 500 ccm Wasser statt der üblichen 2000—2500, kam nur ein rotierender Rührer mit propellerförmig gebogenen Schaufeln in Betracht. Um jede Stagnation des Wassers zwischen den Füssen der Mikrobombe zu verhindern (und mit möglichst kleiner Wasserfüllung auszukommen), wurde die Bombe nicht zentral, sondern etwas seitlich in dem Kalori-

meter mit kreisförmigem Querschnitt angeordnet, und zwar so, dass die Achse des Rührers und das Zentrum der Bombe ziemlich genau symmetrisch zueinander standen. Alsdann werden die vom Rührer ausgehenden Wellen von den Gefässwänden so zurückgeworfen, dass sie sich unter der Bombe wieder treffen, so dass die Rührung dort an der kitzlichsten Stelle ihr Maximum erreicht.

Ähnliches kann man sehr hübsch beobachten, wenn man einen Flüssigkeitsstrahl in eine runde Schale fliessen lässt, z. B. beim Reinigen von Quecksilber durch Filtration durch ein gelochtes Papierfilter: fliesst der Strahl nicht in das Zentrum der Schale, so bildet sich durch stehende Wellen ein mehr oder minder scharfes Spiegelbild der Einflussstelle aus, das vom Zentrum der Schale ebenso weit entfernt ist wie die Einflussstelle (Ähnlichkeit von Kreis und Ellipse!).

Es galt nun, die zur völligen Durchmischung notwendige Tourenzahl des Rührers zu finden; bei zu schneller Rotation tritt Spritzen ein, bei zu langsamer Stagnation. Die Messung mit Thermoelementen war bei den kleinen Dimensionen des Kalorimeters unbequem; da fielen mir die im Nernstschen Laboratorium ausgeführten Messungen von Brunner über Lösungsgeschwindigkeiten fester Körper ein: wenn man ein analytisch leicht bestimmbares Salz unter der Bombe befestigt und in kleinen Abständen Proben des Kalorimeterwassers entnimmt, kann man aus der bis zur vollständigen Lösung und Durchmischung erforderlichen Zeit sicher und bequem Rückschlüsse auf die Wirksamkeit der Rührung ziehen. Wählt man ein gefärbtes Salz und bettet es in eine ungefärbte Substanz ein, so kann man aus dem Moment, wo Färbung einsetzt, und dem Auftreten oder Nichtvorhandensein von Schlieren schnell qualitative Rückschlüsse machen.

Analytisch leicht zu bestimmen wären Kaliumbisulfat oder Borax, indessen schien mir das stark färbende Kaliumpermanganat praktischer, auch wollte ich das Probemodell des Mikrokalorimeters nicht alkalischer oder saurer Reaktion aussetzen. Als Substanz zum Einbetten erwies sich nach mehrfachen Versuchen Glaubersalz als praktisch. Ein Kristall $KMnO_4$ wird mit einem Silberdrahtnetz oder weniger gut mit Zellonpapier und Silberdraht an den drei Füssen der Mikrobombe befestigt oder in eine Pastille von Glaubersalz eingepresst, die in derselben Weise unter der Bombenmitte angebracht wird. Die in 1 Minute Abstand aus verschiedenen Tiefen und an verschiedenen Stellen des Kalorimeters entnommenen Proben werden mit $^1/_{50}$ norm. Oxalsäure titriert oder, wenn man den Gesamtgehalt an Salz wissen will, auf Leitvermögen untersucht.

Beispiel 1.
10·4 mg $KMnO_4$ in 0·528 g $NaSO_4 \cdot 10\,aq$ eingeschlossen; 60 Touren pro Minute.

t (Min.)	$x \cdot 10^6$
0	3
1	171
2	548
3	813
4	1000
5	1110
6	1166
7	1180
8	1200
9	1200
10	1200

Nach 3·2 Minuten beginnende Rötung ohne jede Schlierenbildung.

Beispiel 2.
0·344 g $KMnO_4$ in Zellonpapier; Titration mit 0·02 n. Oxalsäure; 60 Touren pro Minute.

t (Min.)	ccm Oxalsäure
0	0
1	7·60
2	13·80
3	19·00
4	24·02
5	28·95
6	32·80
7	36·00
8	38·40
9	39·95
10	40·00

Eine gute Geschwindigkeitskonstante berechnet sich aus den Zahlen nicht, obwohl die Kurven vollkommen glatt verlaufen; wahrscheinlich trat infolge der starken Rührung allmähliches Zerreissen der Zellonhülle und mechanisches Losreissen von Stückchen der Pastille ein.

Das Resultat ist durchaus befriedigend: eine Rührung, die in 8 Minuten 0·54 g Salz in 500 ccm Wasser löst oder in 9 Minuten 0·34 g eines nicht sehr löslichen Salzes aus einer Papierumkleidung herauslöst, ohne dass je eine Schlierenbildung zu bemerken ist, ist für eine kalorimetrische Anordnung, in der im ungünstigsten Moment vielleicht 5° Temperaturdifferenz auszugleichen sind, die meiste Zeit der Hauptperiode aber nur ganz kleine Beträge, sicher genügend.

Bei den kalorimetrischen Versuchen wurde die Tourenzahl auf 70 erhöht, was nach Brunner eine etwa um 10% grössere Wirkung haben würde.

Über die Konstruktion der Mikrobombe und die mit ihr erhaltenen Resultate wird an anderer Stelle berichtet werden. — Obige Versuche wurden von Herrn cand. chem. R. Lassé mit Verständnis und Sorgfalt ausgeführt.

Braunschweig, Laboratorium für physik. Chemie, Techn. Hochschule.
April 1924.

Über das Le Chateliersche Prinzip und seine Anwendung auf die Kristallisationsvorgänge in binären Systemen.

Von

Rudolf Ruer.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 3. 24.)

Das Prinzip von Le Chatelier[1]) wurde im Jahre 1884 als Verallgemeinerung des kurz vorher von van't Hoff aufgestellten „Principe de l'équilibre mobile" ausgesprochen. Einige Jahre später hat es Braun[2]) im Anschluss an seine „Untersuchungen über die Löslichkeit fester Körper und die den Vorgang der Lösung begleitenden Volum- und Energieänderungen" nochmals ausgesprochen und als Folge der Stabilität der Gleichgewichtszustände zu begründen versucht. Die Bedeutung des Prinzips zur Ermittelung der Richtung, in welcher ein physikalischer Prozess unter gegebenen Bedingungen verläuft, hob besonders Chwolson[3]) hervor. Demgegenüber wies Ehrenfest[4]) auf einige Schwierigkeiten hin, die sich bei der Formulierung und Anwendung des Prinzips ergeben und zeigte weiterhin, dass der von Braun gegebene Beweis nicht stichhaltig ist. Benedicks[5]) stellte fest, dass dem Le Chatelier-Braunschen Prinzipe, so wie es von Chwolson formuliert wird, keine allgemeine Gültigkeit zukommt. Das

[1]) Compt. rend. **99**, 786 (1884).
[2]) Wied. Ann. **30**, 250 (1887); Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 259 (1887).
[3]) Lehrbuch der Physik, III. Bd., übersetzt von Berg, Braunschweig 1905, S. 474.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 227 (1911).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 42 (1922).

Prinzip sei dagegen als ein allgemein gültiges Kriterium von stabilem Gleichgewichte aufzufassen. Nur wenn das Prinzip gelte, bestehe stabiles Gleichgewicht. Bei extrem hohen Temperaturen oder Druck müsse dem Prinzipe eine gesteigerte Gültigkeit zugesprochen werden.

Um die von Ehrenfest angeführten Schwierigkeiten zu vermeiden, beschränken wir uns im Anschluss an Nernst[1]) auf die beiden Fälle, dass entweder die Temperatur oder der Druck variiert werden. Wir wollen die beiden Sätze, die sich dann ergeben, in folgender Weise aussprechen:

1. Erwärmen wir ein im Gleichgewichte befindliches System bei konstant gehaltenem Drucke, so ist der hierdurch eintretende Vorgang mit Wärmeverbrauch verknüpft. (Principe de l'équilibre mobile.)

2. Komprimieren wir ein im Gleichgewichte befindliches System bei konstant gehaltener Temperatur, so ist der hierdurch eintretende Vorgang mit Volumverminderung verknüpft.

Das System muss sich hiernach im Gleichgewichte, und zwar im wahren Gleichgewichte befinden. Seine Unveränderlichkeit darf also nicht durch geringe Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt werden, wie es bei den scheinbaren Gleichgewichten, als deren Repräsentanten wir das Knallgas ansehen können, der Fall ist. Als Kriterium des wahren Gleichgewichts betrachten wir seine Einstellbarkeit von beiden Seiten. Dagegen ist es nicht notwendig, dass das Gleichgewicht ein absolut stabiles sei, vielmehr gilt das Prinzip auch für metastabile Zustände, beispielsweise ebensogut für die Gleichgewichte im System Eisen-Zementit wie im System Eisen-Graphit, und auch für das Schmelzen und Erstarren eines Explosivstoffes, wie der Pikrinsäure. Da Temperaturerhöhung die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt, so werden bei genügend hoher Temperatur keine scheinbaren Gleichgewichte auftreten können, die Beschränkung auf Gleichgewichtszustände verliert daher bei genügend hoher Temperatur ihre praktische Bedeutung, das Prinzip gilt dann allgemein. Dagegen ist nicht ohne weiteres einzusehen, dass auch extrem hohe Drucke diese Wirkung ausüben sollen. Die Wirkung des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist noch wenig geklärt, sofern man von Gasen absieht, bei denen durch Druckerhöhung eine Erhöhung der Konzentration der reagierenden Bestandteile eintritt. Bei Lösungen, bei denen die Wirkung des Druckes verhältnismässig gering ist, kann Druckerhöhung sowohl eine Abnahme als auch eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken.

---

[1]) Theoretische Chemie, 8.—10. Aufl., S. 745 (1921).

Im folgenden soll mit Hilfe des Le Chatelierschen Prinzipes eine Ableitung der Kristallisationsvorgänge in binären Systemen gegeben werden. Roozeboom[1]) benutzte bei seinen Untersuchungen über diesen Gegenstand die Gibbssche ζ-Funktion, und zwar bediente er sich der von van Ryn van Alkemade[2]) angewandten graphischen Methode. Da mit Ausnahme der Konzentrationen in der Nähe der reinen Stoffe die charakteristischen Funktionen für die einzelnen Mischungen zahlenmässig nicht bekannt sind, so führt hier das Le Chatelier sche Prinzip ebenso weit wie der zweite Hauptsatz.

Bei einer bestimmten Temperatur t_1 befinde sich eine Kristallart mit einer Flüssigkeit im Gleichgewichte. Entziehen wir dem Systeme bei konstant gehaltenem Drucke Wärme, indem wir es in ein grosses Reservoir mit der ein wenig unterhalb t_1 liegenden Temperatur t_2 einsetzen, so ist der hierdurch eintretende Vorgang mit Wärmelieferung verknüpft. Es muss sich also die Phase mit dem geringeren Wärmeinhalte, im allgemeinen die kristallisierte, auf Kosten der andern, der flüssigen, vermehren. Haben die Kristalle und die Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung, so besteht vollständiges Gleichgewicht und findet daher die Erstarrung bei konstanter Temperatur t_1 statt; im andern Falle kann die Ausscheidung der Kristalle nur solange stattfinden, bis sich das der Temperatur t_2 entsprechende unvollständige Gleichgewicht eingestellt hat. Dann bedarf es zum Zwecke weiterer Kristallausscheidung einer weiteren Temperaturerniedrigung. Sofern wir annehmen, dass die Ausscheidung von Kristallen aus einer Flüssigkeit stets Wärme liefert, können wir daher ganz allgemein sagen, dass die Erstarrungstemperatur einer Flüssigkeit, welche nicht bei konstanter Temperatur kristallisiert, durch fortschreitende Kristallausscheidung sinkt.

Zwei Stoffe A und B mögen im flüssigen und kristallisierten Zustande in allen Verhältnissen mischbar sein. Auf der Abszissenachse (Fig. 1) sei die Konzentration, gemessen in Gewichtsprozenten B, aufgetragen, die Ordinatenachse dient als Temperaturachse. Die Schmelzpunkte von A und B seien mit A und B bezeichnet.

Wir betrachten nun die Konzentrationsänderung der flüssigen Phase l (liquidus), welche mit der kristallisierten Phase s (solidus) im Gleichgewichte sein möge, bei Entziehung einer geringen Wärmemenge und dadurch bewirktem geringen Fortschreiten der Kristallausscheidung. Es sind folgende drei Fälle möglich:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 385 (1899).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 289 (1893).

1. In irgendeinem Punkte l_1 der Schmelzkurve sei der B-Gehalt der Schmelze grösser als der B-Gehalt der mit ihr im Gleichgewichte befindlichen Kristalle s_1. Dann reichert sich die flüssige Phase beim Fortschreiten der Kristallisation, wodurch ihr Erstarrungspunkt sinkt, an B an, d. h. die Schmelzkurve hat in diesem Punkte eine mit steigendem B-Gehalte zu tieferer Temperatur gehende Richtung oder Tangente.

2. Ist dagegen im Punkte l_2 der Schmelzkurve der B-Gehalt der Schmelze kleiner als der B-Gehalt der mit ihr im Gleichgewichte befindlichen Kristalle s_2, so verarmt die flüssige Phase beim Fortschreiten

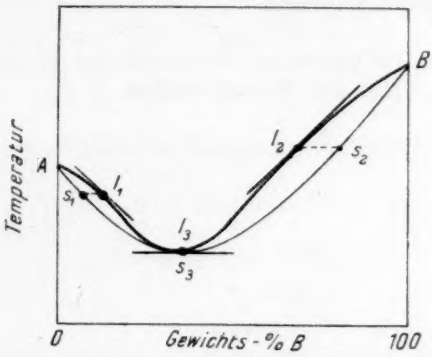


Fig. 1.

der Kristallisation an B, d. h. die Schmelzkurve hat in diesem Punkte eine mit steigendem B-Gehalte zu höherer Temperatur gehende Richtung oder Tangente.

3. Haben endlich die beiden koëxistierenden Phasen in irgendeinem Punkte l_3 der Schmelzkurve die gleiche Zusammensetzung, so kann die Schmelzkurve in diesem Punkte eine weder zu tieferer noch zu höherer Temperatur gehende Richtung, d. h. sie muss eine horizontale Tangente haben.

Die Sätze gestatten auch ihre Umkehrung, d. h. man kann aus der Richtung der Tangente an der Schmelzkurve auf das Vorzeichen der Konzentrationsdifferenz der beiden koëxistierenden Phasen schliessen. Je nachdem die Tangente in einem Punkte der Schmelzkurve mit wachsendem B-Gehalte zu tieferer oder höherer Temperatur geht oder horizontal verläuft, ist die Differenz des B-Gehaltes zwischen Schmelze und Kristallen positiv, negativ oder gleich Null.

Wir erkennen, dass die in der Figur angenommenen Beziehungen zwischen den Konzentrationen der flüssigen und kristallisierten Phase

sich zu einer Schmelzkurve mit einem Minimum zusammensetzen. In gleicher Weise ergeben sich die andern Typen für Zweistoffsysteme bei vollständiger Mischbarkeit im flüssigen und kristallisierten Zustande, und ebenso bei vollständiger Mischbarkeit im flüssigen und partieller Mischbarkeit im kristallisierten Zustande, nur bestehen im letzteren Falle die *l*- und die *s*-Kurve nicht aus je einem einzigen Aste, sondern aus je zwei Ästen, die von den Schmelzpunkten *A* und *B* der reinen Stoffe ausgehen.

Die oben dargelegten Beziehungen gelten natürlich ganz allgemein für zwei koëxistierende Phasen, in denen die gegenseitige Löslichkeit den Voraussetzungen entspricht.

Aachen, Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Techn. Hochschule.

Zur Theorie und Praxis der elektrometrischen Säuretitration.

Von

Fr. Auerbach und E. Smolczyk.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Reichsgesundheitsamtes[1]).]

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 2. 24.)

Inhalt.

Theoretischer Teil: Gleichungen und Kurven der elektrometrischen Titration einbasischer Säuren, — zweibasischer Säuren, — dreibasischer Säuren. — Berechnung der Dissoziationskonstanten aus der elektrometrischen Titration. — Elektrometrische Titration von Säuregemischen. — Berechnung der Einzelkonzentrationen aus der elektrometrischen Titration von Säurepaaren: Zwei einbasische Säuren, — eine ein- und eine zweibasische Säure, — zwei zweibasische Säuren, — eine zwei- und eine dreibasische Säure. Experimenteller Teil: Chinhydronelektrode. — Messverfahren. — Elektrometrische Titration reiner Säuren und Berechnung der Dissoziationskonstanten bei einbasischen Säuren, — zweibasischen Säuren, — dreibasischen Säuren. — Zusammenstellung der Dissoziationskonstanten. — Elektrometrische Titration von Säurepaaren und Berechnung der Einzelkonzentrationen. — Zusammenstellung der Analysenergebnisse. — Elektrometrische Titration organischer Säuren neben ihren Salzen. — Zusammenfassung.

Bei der elektrometrischen Titration einer sauren Lösung verfolgt man die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung, während man diese stufenweise mit Alkalilauge versetzt. Trägt man die jeweils zugesetzte Menge Alkalilauge auf der x-Achse nach rechts, das nach jeweiligem Zusatz gemessene Potential der Wasserstoffelektrode oder den damit proportionalen „Wasserstoffexponenten“ der Lösung p_h ($= -\log[H^{\cdot}]$)

---

[1]) Auszugsweise vorgetragen am 11. Febr. 1924 in der Deutsch. Chem. Gesellschaft.

nach oben auf, so erhält man Kurven von der später in Fig. 1 wiedergegebenen Gestalt. Sie zeigen eine Stelle steilsten Aufstiegs dort, wo gerade die der Säure äquivalente Laugenmenge hinzugefügt ist, weil dort, wenigstens bei nicht allzu schwachen Säuren, die Wasserstoffionenkonzentration innerhalb eines oder weniger Tropfen verdünnter Alkalilauge um mehrere Zehnerpotenzen stürzt, was ja auch durch den Farbenumschlag der acidimetrischen Indikatoren angezeigt wird. In der Tat hat man die elektrometrische Säuretitration bisher fast ausschliesslich in der gleichen Weise benutzt wie die gewöhnliche Titration mit Indikatoren: Man hat sich damit begnügt, den Umschlagspunkt, d. h. die Stelle des steilsten Aufstieges graphisch oder rechnerisch zu ermitteln und so den Gesamtgehalt an titrierbaren Säuren zu finden. Nun ist es aber klar, dass auch die übrigen Teile der elektrometrischen Titrationskurve bestimmten Gesetzmässigkeiten gehorchen müssen. In der Überzeugung, dass diese Gesetzmässigkeiten nach der einen oder anderen Richtung, namentlich auch bei der Untersuchung von Säuregemischen, sich würden auswerten lassen, haben wir diese Fragen einer rechnerischen und experimentellen Prüfung unterzogen[1].

Theoretischer Teil.

Die erste Aufgabe war, für die elektrometrische Säuretitration die algebraische Beziehung zwischen Elektrodenpotential, Konzentration und Stärke der Säure, Lösungsvolumen und Laugenzusatz zu ermitteln, oder anders ausgedrückt, die analytisch-geometrischen Gleichungen der Titrationskurven abzuleiten.

Im folgenden sei durchgängig bezeichnet mit:

c = die molare Konzentration der Säurelösung (Mol/Liter),
v_0 = ihr Anfangsvolumen in Litern ausgedrückt,
K, k = die Dissoziationskonstanten einbasischer Säuren,
K_1, K_2, k_1, k_2 = die Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren,
K_w = die Dissoziationskonstante des Wassers,
x = das Volumen der zugesetzten Natronlauge in Litern,
n = ihre Normalität,
x_a = das Volumen der bis zum Äquivalenzpunkt zugesetzten Natronlauge in Litern,

$$\nu = \frac{x_a}{x}.$$

---

[1] Anmerkung bei der Korrektur: Einige Rechnungen verwandter Art hat in anderem Zusammenhange neuerdings D. D. van Slyke in einer Abhandlung über Pufferwerte angestellt: Journ. of biol. Chemistry **52**, 525 (1922).

Wegen der bequemeren Schreibweise sei ferner bezeichnet mit:

h = die molare Konzentration der Wasserstoffionen $[H']$,
o = die molare Konzentration der Hydroxylionen $[OH']$,
p_h = der „Wasserstoffexponent“ $-\log [H']$,
a = die molare Konzentration der undissoziierten Säure,
a' = die molare Konzentration des Anions bei einbasischen Säuren oder die des primären Anions bei mehrbasischen Säuren,
a'' = die molare Konzentration des sekundären Anions usw.

Voraussetzungen für alle weiteren Betrachtungen sind die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für die Dissoziation der Säuren (es werden nur schwache und mittelstarke Säuren behandelt) und vollständige Dissoziation der entstehenden Salze (es werden nur Salzkonzentrationen von höchstens 0·06 norm. angenommen).

Durch den Wert $p_h = 7$ wird der Aciditätsbereich in zwei Gebiete, das saure und das alkalische, geteilt. Im zweiten ist die Hydrolyse durch das Wasser nicht mehr wie im ersten zu vernachlässigen. Die Rechnung soll deshalb zunächst für jedes Gebiet getrennt durchgeführt und mit dem einfachsten Fall, der Titration einer einbasischen Säure, begonnen werden, wenn sich dabei auch wenig grundsätzlich Neues ergeben wird.

Elektrometrische Titration einbasischer Säuren.

I. Im sauren Gebiet.

Das Massenwirkungsgesetz liefert für eine einbasische Säure für den ganzen Verlauf der Titration

$$1. \qquad a' \cdot h = K \cdot a.$$

Die Bedingung der Elektroneutralität, wonach die Summe der Kationen gleich der Summe der Anionen sein muss, liefert

$$2. \qquad [Na^{\cdot}] + h = a'.$$

Die Menge der angewandten Säure in Mol, cv_0, setzt sich auf jeder Stufe der Titration zusammen aus dem undissoziierten Anteil und dem Anion. Durch den Zusatz von Lauge steigt das Volumen von v_0 auf $v_0 + x$, die Konzentration der Gesamtsäure ist also $\frac{cv_0}{v_0 + x}$ und gleich der Summe der Konzentrationen des undissoziierten und des dissoziierten Anteils:

$$3. \qquad a + a' = \frac{cv_0}{v_0 + x}.$$

Die Konzentration der Na-Ionen ergibt sich aus der Menge der zugesetzten Lauge x, ihrer Konzentration n und dem jeweiligen Volumen zu

$$4. \qquad [Na'] = \frac{nx}{v_0 + x}.$$

Aus diesen vier Gleichungen mit fünf Variabeln ergibt sich nach Eliminierung von a, a' und $[Na']$ als Beziehung zwischen der Wasserstoffionenkonzentration h und der Menge der zugesetzten Lauge x:

$$h^2(v_0 + x) + hK(v_0 + x) + hnx - K(cv_0 - nx) = 0$$

oder einfacher, wenn man x als Funktion von h ausdrückt:

$$\frac{x}{v_0} = \frac{c}{n+h} \cdot \frac{K}{K+h} - \frac{h}{n+h}. \qquad (1)$$

Diese Gleichung ist für praktische Zwecke noch einer Vereinfachung fähig. Titriert man mit etwa 0·1 norm. Lauge ($n = 0{\cdot}1$) mittelstarke oder schwache Säuren von einer Konzentration, die höchstens 0·1 Mol/Liter beträgt, so wird schon nach geringem Laugenzusatz $h < 10^{-3}$ und ist dann gegen n ohne merklichen Fehler zu vernachlässigen. So entsteht

$$\frac{x}{v_0} = \frac{c}{n} \cdot \frac{K}{K+h} - \frac{h}{n},$$

$\frac{h}{n}$ aber kann bei den schwächeren Säuren als Glied von $\frac{x}{v_0}$ in erster Annäherung vernachlässigt werden, sobald bei fortschreitender Titration $\frac{x}{v_0}$ etwa grösser als 10^{-2} geworden ist. So erhält man als vereinfachte Titrationsgleichung für einbasische Säuren im sauren Gebiet — mit Ausnahme des ersten Teiles der Titration —

$$\frac{nx}{cv_0} = \frac{K}{K+h}. \qquad (1a)$$

Hiernach lassen sich zusammengehörige Werte von x und h berechnen.

Trägt man x als Abszisse und $p_h = -\log h$ als Ordinate auf, so erhält man die Titrationskurve der Säure. Der Ausdruck $\frac{n}{cv_0}$ spielt die Rolle einer Proportionalitätskonstante, d. h. für verschiedene Konzentrationen der gleichen Säure (wie auch für verschiedenes Anfangsvolumen und verschiedene Normalität der Lauge) können durch geeignete Wahl des Massstabes die entstehenden Titrationskurven zur Deckung gebracht werden.

Eine besonders einfache Form nimmt Gleichung (1a) an, wenn man die bis zur Erreichung des Äquivalenzpunktes verbrauchte Laugenmenge mit x_a bezeichnet. Da nämlich am Äquivalenzpunkte $nx_a = cv_0$ sein muss, so ergibt sich:

$$\frac{x}{x_a} = \frac{K}{K+h}, \qquad h = K\,\frac{x_a - x}{x},$$

oder wenn man die jeweils verbrauchte Laugenmenge x in Bruchteilen von x_a ausdrückt, also $x = \frac{x_a}{\nu}$ setzt:

$$h = K(\nu - 1). \tag{1b}$$

Daraus folgt unmittelbar, dass für den Punkt der halben Neutralisation ($\nu = 2$), innerhalb der durch die Vernachlässigungen gegebenen Genauigkeitsgrenzen, $h = K$, die Wasserstoffionenkonzentration der Dissoziationskonstante gleich sein muss. Je schwächer die Säure ist, desto genauer wird diese Beziehung erfüllt sein.

II. Im alkalischen Gebiet.

Hier tritt zu den obigen vier Bedingungsgleichungen noch die Dissoziationsgleichung des Wassers und als sechste Variable die Konzentration der Hydroxylionen $[OH'] = o$ hinzu, die sowohl in die Elektroneutralitätsgleichung eingeht wie in die Beziehung

5. $$h \cdot o = K_w.$$

Aus den fünf Gleichungen ergibt sich

$$\frac{x}{v_0} = \frac{c\,\dfrac{K}{K+h} - h + \dfrac{K_w}{h}}{n \quad + h - \dfrac{K_w}{h}} = \frac{c\,\dfrac{K}{K+h} + (o-h)}{n \quad - (o-h)}. \tag{2}$$

Diese Gleichung ist allgemeiner als die für das saure Gebiet gültige, sie enthält jene als Spezialfall. Im stark sauren Gebiet ist o gegen h zu vernachlässigen [Gleichung (1)], im stark alkalischen h neben o. Für einen gewissen mittleren Bereich der Kurve kann $(o - h)$ sowohl im Zähler wie im Nenner vernachlässigt werden, und man erhält die vereinfachte Gleichung (1a).

Ist h im Verlauf der Titration so klein geworden, dass es neben K verschwindet, so entsteht aus (2):

$$\frac{x}{v_0} = \frac{c + (o-h)}{n - (o-h)},$$

und da dann h auch neben o verschwindet:

$$\frac{x}{v_0} = \frac{c+o}{n-o}.$$

Hierin kommt K nicht mehr vor, d. h. die Titrationskurven aller einbasischen Säuren gleicher Konzentration decken sich im alkalischen Gebiet.

III. Äquivalenzpunkt.

Am wahren Neutralpunkt, wo $o = h$, wird

$$\frac{x}{v_0} = \frac{c}{n} \cdot \frac{K}{K+h};$$

am Äquivalenzpunkt ist

$$\frac{x}{v_0} = \frac{c}{n}.$$

Nur wenn K so gross ist, dass h daneben verschwindet, wird $\frac{K}{K+h} = 1$; nur dann fallen Neutralpunkt und Äquivalenzpunkt zusammen. *Na*-Salze solcher Säuren (etwa $K \geqq 10^{-3}$) reagieren neutral. Ist dagegen K so klein, dass h daneben nicht vernachlässigt werden darf, dann liegt der Äquivalenzpunkt hinter dem Neutralpunkt auf der Kurve im alkalischen Gebiet. Demnach reagieren die Natriumsalze schwacher einbasischer Säuren alkalisch.

IV. Verlauf der Kurve.

Um den Verlauf der Titrationskurve näher zu ersehen, genügt es, von der Gleichung (1a) auszugehen, aus der man durch Differentiation erhält:

$$\frac{dh}{dx} = -\frac{n}{cv_0} \frac{(K+h)^2}{K}.$$

Da aber nicht h, sondern $p_h = -\log h$ als Funktion von x untersucht werden soll, so bildet man

$$\frac{dp_h}{dx} = -\frac{d\log h}{dx} = -0{\cdot}4343\frac{d\ln h}{dx} = -0{\cdot}4343\frac{dh}{h\,dx}$$

und erhält, weil

$$\frac{K+h}{K} = \frac{cv_0}{nx}, \quad \frac{K+h}{h} = \frac{cv_0}{cv_0 - nx} \text{ und } cv_0 = nx_a \text{ ist,}$$

$$\frac{dp_h}{dx} = 0{\cdot}4343\frac{cv_0}{x(cv_0 - nx)} = 0{\cdot}4343\frac{x_a}{x(x_a - x)}.$$

Quantitativ gilt diese Beziehung für die Steigung der Titrationskurve erst, wenn die Vernachlässigungen berechtigt sind, qualitativ aber kann man sie für genügend schwache Säuren auch auf den Anfang der Kurve anwenden. Dort ist $x = 0$, also $\frac{dp_h}{dx} = \infty$, d. h. die Kurve steigt bei schwachen Säuren gleich anfangs steil an. Für den Äquivalenzpunkt $x = x_a$ gilt wieder $\frac{dp_h}{dx} = \infty$, d. h. die Kurve steigt an diesem Punkte senkrecht an, nur bei den schwächsten Säuren sind dort infolge einsetzender Hydrolyse Abflachungen zu erwarten. Für mittlere Punkte nimmt $\frac{dp_h}{dx}$ endliche Werte an. Die Kurve muss also einen Wendepunkt haben. Um diesen zu finden, bildet man den zweiten Differentialquotienten $\frac{d^2p_h}{dx^2}$ und findet

$$\frac{d^2p_h}{dx^2} = -0{\cdot}4343\,\frac{x_a(x_a-2x)}{x^2(x_a-x)^2}.$$

Demnach wird

$$\frac{d^2p_h}{dx^2} = 0 \quad \text{für} \quad x = \frac{1}{2}x_a.$$

Der Wendepunkt wird also erreicht bei der halben Neutralisation der einbasischen Säure, wo nach (1b) h gleich der Dissoziationskonstante ist[1]), immer unter der Voraussetzung, dass die Vernachlässigungen berechtigt sind. Dies ist der Fall, wenn etwa $K \leqq 10^{-4}$. Dass ein zweiter Wendepunkt der Kurve am Äquivalenzpunkte selbst liegt, würde sich aus der vollständigen Titrationsgleichung (2) ableiten lassen.

Bei der halben Neutralisation ist, wenn man $h = K$ einsetzt,

$$\frac{dp_h}{dx} = 0{\cdot}4343\,\frac{4n}{cv_0}$$

oder wegen $nx_a = cv_0$:

$$\frac{dp_h}{dx} = \frac{1{\cdot}74}{x_a}.$$

Die Steigung der Kurve in ihrem mittleren Teil ist also unabhängig von der Dissoziationskonstante und nur abhängig von der Konzentration der Säure, der der Lauge, dem Anfangsvolumen, die zusammen das zur Neutralisation erforderliche Laugenvolumen x_a be-

[1]) Vgl. die ähnliche, wenn auch nicht identische Beziehung bei L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, 2. Aufl., 1. Tl., S. 46, Berlin 1922.

dingen, und von dem gewählten Massstab. Je grösser die angewandte Säuremenge ist, desto flacher verläuft die Kurve in ihrem mittleren Teil. Die Neutralisationskurven aller einbasischen Säuren gleicher Konzentration sind in ihrem mittleren Verlauf parallel.

In Fig. 1 sind für eine Reihe von Säuren verschiedener Stärke ($K = 10^{-3}, 10^{-5}, 10^{-7}, 10^{-9}$) und verschiedener Konzentration ($c = 0{\cdot}01$ bis $0{\cdot}10$) die nach den obigen Gleichungen berechneten Titrationskurven aufgetragen[1]). Aus der Zeichnung ist ersichtlich, dass die Kurven bei gleicher Konzentration der Säure in dem mittleren Teil parallel verlaufen. Mit abnehmender Stärke der Säure nimmt die Steilheit des Anstiegs am Anfang der Kurve zu und die des Anstiegs am Äquivalenzpunkt ab; bei Säuren mit sehr kleiner Dissoziationskonstante wird der zweite Anstieg immer flacher. Demnach lassen sich die stärkeren Säuren elektrometrisch scharf titrieren; aber auch für sehr schwache Säuren, deren Titrationskurve beim Äquivalenzpunkt keinen scharfen Anstieg mehr zeigt, ergibt sich — sofern die Dissoziationskonstante bekannt ist — die Möglichkeit elektrometrischer Titration, wenn man die Beziehung $h = K$ für die halbe Neutralisation benutzt, die ja gerade für schwache Säuren exakt gilt; allerdings ist dann wegen des flachen Ansteigens der Kurve die Genauigkeit nicht sehr gross.

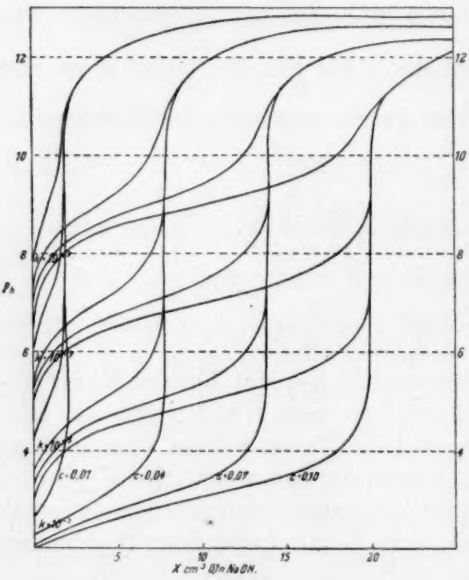


Fig. 1.

Berechnete elektrometrische Titrationskurven reiner einbasischer Säuren von verschiedenen Dissoziationskonstanten und verschiedenen Konzentrationen. Anfangsvol. $v_0 = 20$ ccm.

Elektrometrische Titration zweibasischer Säuren.

Für zweibasische Säuren liefert das Massenwirkungsgesetz zwei Bedingungsgleichungen, so dass man für den allgemeinen Fall hat:

[1]) Vgl. L. Michaelis, loc. cit. S. 84.

1. $$h = K_1 \cdot \frac{a}{a'}$$

2. $$h = K_2 \cdot \frac{a'}{a''}$$

3. $$[Na^{\cdot}] + h = a' + 2\,a'' + o$$

4. $$a + a' + a'' = \frac{c\,v_0}{v_0 + x}$$

5. $$[Na^{\cdot}] = \frac{n\,x}{v_0 + x}$$

6. $$h \cdot o = K_w.$$

Daraus ergibt sich als Beziehung zwischen h und x — wobei man wieder eine viel einfachere Form erhält, wenn man x als Funktion von h betrachtet, als umgekehrt —

$$\frac{x}{v_0} = \frac{K_1 c\left(1 + \frac{K_2}{K_2 + h}\right)}{\left[K_1 + h\frac{h}{K_2 + h}\right] \cdot \left[n - \left(\frac{K_w}{h} - h\right)\right]} + \frac{\frac{K_w}{h} - h}{n - \left(\frac{K_w}{h} - h\right)}. \qquad (3)$$

Im sauren Gebiet verschwindet $\frac{K_w}{h} = o$ neben h und man erhält:

$$\frac{x}{v_0} = \frac{K_1 c\left(1 + \frac{K_2}{K_2 + h}\right)}{\left(K_1 + h\frac{h}{K_2 + h}\right)(n + h)} - \frac{h}{n + h}. \qquad (4)$$

Vernachlässigt man hier h neben n und $\frac{h}{n}$ neben $\frac{x}{v_0}$, so folgt als vereinfachte Titrationsgleichung einer zweibasischen Säure für das saure Gebiet — abgesehen vom Anfang der Titration —

$$\frac{n\,x}{c\,v_0} = \frac{K_1\left(1 + \frac{K_2}{K_2 + h}\right)}{K_1 + h\frac{h}{K_2 + h}} = \frac{K_1(K_2 + h) + K_1 K_2}{K_1(K_2 + h) + h^2}. \qquad (4a)$$

Die Analogie dieser Gleichung mit der für einbasische Säuren ist deutlich. Setzt man $K_2 = 0$, so resultiert die Gleichung (1a) für einbasische Säuren. Da zur vollständigen Neutralisation zwei Mol Alkali für ein Mol Säure gebraucht werden, also $n x_a = 2\,c v_0$, so wird auch

$$\frac{2x}{x_a} = \frac{K_1(K_2 + h) + K_1 K_2}{K_1(K_2 + h) + h^2}. \qquad (4b)$$

Ist die Säure halb neutralisiert, $x = \frac{1}{2} x_a$, so ergibt sich aus (4b):

$$h^2 = K_1 \cdot K_2,$$

d. h. bei der Neutralisation einer zweibasischen, mittelstarken oder schwachen Säure ist nach dem Zusatz der halben äquivalenten Laugenmenge die Wasserstoffionenkonzentration die mittlere Proportionale zwischen den beiden Dissoziationskonstanten oder p_h das arithmetische Mittel aus ihren negativen Logarithmen.

Im alkalischen Gebiet ist h neben o zu vernachlässigen. Dann erhält man aus (3):

$$\frac{x}{v_0} = \frac{K_1 c \left(1 + \frac{K_2}{K_2 + h}\right)}{\left[K_1 + h \frac{h}{K_2 + h}\right] \cdot \left[n - \frac{K_w}{h}\right]} + \frac{\frac{K_w}{h}}{n - \frac{K_w}{h}}.$$

Wird im weiteren Verlauf der Titration h sehr klein, auch gegenüber K_2, so reduziert sich die Gleichung auf:

$$\frac{x}{v_0} = \frac{2c + o}{n - o}.$$

Hier kommen K_1 und K_2 nicht mehr vor, d. h. die Titrationskurven aller zweibasischen Säuren gleicher Konzentration decken sich im alkalischen Gebiet.

Der Verlauf der Kurve im sauren Gebiet ergibt sich durch Differentiation der Funktion

$$\frac{nx}{cv_0} = K_1 \cdot \frac{2K_2 + h}{K_1 K_2 + K_1 h + h^2},$$

die nach einer einfachen Umformung aus (4a) entsteht. Da h nicht als explicite Funktion von x ausgedrückt ist und die bei der Differentiation der Titrationsgleichung einbasischer Säuren sich ergebenden Vereinfachungen hier nicht eintreten, so schlägt man zweckmässig hier den Umweg ein, zunächst nach h zu differenzieren, aus $\frac{dx}{dh}$ den Kehrwert $\frac{dh}{dx}$ und daraus durch Multiplikation mit $-\frac{0{\cdot}4343}{h}$ den gesuchten Wert

$$\frac{dp_h}{dx} = -\frac{d \log h}{dx}$$

zu bilden. Man erhält so:

$$2{\cdot}3 \cdot K_1 \frac{cv_0}{n} \cdot \frac{dp_h}{dx} = \frac{(K_1 K_2 + K_1 h + h^2)^2}{K_1 K_2 h + 4 K_2 h^2 + h^3}, \tag{5}$$

also einen undurchsichtigen Ausdruck.

Nun kann man aber zunächst erwarten, dass die Titrationskurven zweibasischer Säuren nicht nur wie diejenigen einbasischer am Anfang und am Äquivalenzpunkt je ein steiles Stück besitzen, sondern noch ein drittes in der Mitte, in der Gegend, wo die erste Basizität der Säure rechnerisch abgesättigt ist: eine solche Kurve müsste ausser dem Äquivalenzpunkt noch drei Wendepunkte haben, an denen $\frac{d^2p_h}{dx^2} = 0$ wird. Um dies zu prüfen, bildet man durch nochmalige Differentiation von $\frac{dp_h}{dx}$ nach h und Multiplikation mit $\frac{dh}{dx}$

$$\frac{d^2p_h dh}{dx dh dx} = \frac{d^2p_h}{dx^2}$$

und fasst dabei alle Faktoren, die sicher positiv sind, zusammen. So erhält man schliesslich:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d^2p_h}{dx^2}\left(K_1\frac{cv_0}{n}\right)^2 \cdot \frac{M^3}{hN^3} \cdot 2{\cdot}3 \\ &= K_1^2K_2^2 - K_1K_2h\,(K_1 - 8K_2) + h^3\,(K_1 - 8K_2) - h^4, \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

wobei $M = K_1K_2 + 4K_2h + h^2$ und $N = K_1K_2 + K_1h + h^2$ ist.

Nun ist, wie oben gefolgert, bei halber Neutralisation $h^2 = K_1K_2$; man wird also eine anschauliche Vorstellung von der Lage der gesuchten Wendepunkte erhalten, wenn man h^2 allgemein in Werten von K_1K_2 ausdrückt: $h^2 = \gamma^2 \cdot K_1K_2$ (der Faktor ist im Quadrat gewählt, weil er immer positiv sein muss). Ferner ist zu erwarten, dass für die Gestalt der Kurve das Verhältnis der beiden Dissoziationskonstanten der zweibasischen Säure von Einfluss sein wird, das mit $q^2 = \frac{K_1}{K_2}$ bezeichnet sei. Durch Einsetzen in (6) ergibt sich, wenn man ausserdem die stets positiven und endlichen Koeffizienten von $\frac{d^2p_h}{dx^2}$ in den Ausdruck $\frac{1}{A^2}$ zusammenfasst,

$$\frac{d^2p_h}{dx^2} = A^2 \cdot (\gamma^2 - 1)\left(\frac{q^2 - 8}{q}\gamma - \gamma^2 - 1\right). \quad (6a)$$

Der Ausdruck wird Null, wenn einer der beiden Klammerausdrücke verschwindet; das trifft für vier Werte von γ zu:

$$\gamma_1 = +1; \quad \gamma_3 = \frac{q^2 - 8}{2q} + \sqrt{\left(\frac{q^2 - 8}{2q}\right)^2 - 1};$$

$$\gamma_2 = -1; \quad \gamma_4 = \frac{q^2 - 8}{2q} - \sqrt{\left(\frac{q^2 - 8}{2q}\right)^2 - 1},$$

von denen γ_2 chemisch ohne Bedeutung ist, weil $h = \gamma\sqrt{K_1 K_2}$ dabei negativ würde. Demnach ergeben sich drei Wendepunkte im sauren Gebiet, und zwar an denjenigen Stellen der Kurve, an denen $\sqrt{\frac{h^2}{K_1 K_2}}$ einen der drei Werte γ_1, γ_3, γ_4 annimmt.

Für $\gamma_1 = 1$ liegt dieser Punkt bei $h^2 = K_1 K_2$, also am Punkte der halben Neutralisation. Die beiden anderen Wendepunkte können unter Umständen imaginär werden, wenn der Ausdruck unter der Wurzel $\frac{q^2-8}{2q} < 1$ wird. Dieser Fall tritt, wie sich leicht ergibt, dann ein, wenn $q < 4$, also das Verhältnis der beiden Dissoziationskonstanten $\frac{K_1}{K_2} = q^2 < 16$ wird. Für $q = 4$ verschwindet die Wurzel, und $\gamma_3 = \gamma_4 = \gamma_1 = 1$, d. h. für zweibasische Säuren, deren erste Dissoziationskonstante nur das 16fache der zweiten oder weniger beträgt, gibt es nur einen Wendepunkt im sauren Gebiet der Titrationskurve, und zwar bei der halben Neutralisation.

Um dieses überraschende Ergebnis näher zu kennzeichnen, kann man den dritten Differentialquotienten von p_h nach x bilden, von dessen Vorzeichen die Form der Kurve in der Nähe der Wendepunkte abhängt. Schreibt man Gleichung (6a) in der Form

$$\frac{d^2 p_h}{dx^2} = A^2 \cdot \varphi\,(q, \gamma),$$

so wird

$$\frac{d^3 p_h}{dx^3} = A^2 \cdot \frac{d\varphi\,(q,\gamma)}{d\gamma} \cdot \frac{d\gamma}{dh} \cdot \frac{dh}{dx} + \varphi\,(q,\gamma) \cdot \frac{d(A^2)}{dh} \cdot \frac{dh}{dx}.$$

Für die Wendepunkte ist $\varphi\,(q, \gamma) = 0$, und da $\frac{d(A^2)}{dx}$ stetig und endlich ist, fällt das zweite Glied der rechten Seite fort, und es bleibt für diesen Fall nur das erste oder

$$\frac{d^3 p_h}{dx^3} = A^2 \cdot \frac{d\gamma}{dh} \cdot \frac{dh}{dx}\left(-4\gamma^3 + 3\frac{q^2-8}{q} \cdot \gamma^2 - \frac{q^2-8}{q}\right).$$

Nun ist $A^2 > 0$, $\frac{d\gamma}{dh} > 0$, $\frac{dh}{dx} < 0$, also hat $\frac{d^3 p_h}{dx^3}$ das entgegengesetzte Vorzeichen des Klammerausdruckes. Dieser wird für $\gamma_1 = 1$, d. h. am Wendepunkt bei der halben Neutralisation, zu $\left(2\frac{q^2-8}{q} - 4\right)$ und verhält sich dort für die verschiedenen Fälle folgendermassen:

a) Solange $q > 4$, $\frac{K_1}{K_2} > 16$, ist der Klammerausdruck positiv, also $\frac{d^3p_h}{dx^3} < 0$, d. h. $\frac{d^2p_h}{dx^2}$ geht am Wendepunkt von positiven Werten durch 0 zu negativen über, $\frac{dp_h}{dx}$ nimmt vorher zu, dann ab. Der Wendepunkt liegt in diesem Falle auf einem steil ansteigenden Stück der Titrationskurve.

b) Ist aber $q = 4$, $K_1 = 16\,K_2$, so wird der Klammerausdruck zu 0, ebenso der dritte und der zweite Differentialquotient, und der erste hat vor und hinter dem Punkte den gleichen Wert, d. h. die Kurve verläuft in diesem Punkte geradlinig.

c) Ist schliesslich $q < 4$, $K_1 < 16\,K_2$, so wird der Klammerausdruck negativ, $\frac{d^3p_h}{dx^3} > 0$; also geht $\frac{d^2p_h}{dx^2}$ am Wendepunkt von negativen zu positiven Werten über, $\frac{dp_h}{dx}$ nimmt erst ab, dann zu, der Wendepunkt liegt auf einem flacheren Stück der Kurve, ebenso wie bei einer einbasischen Säure.

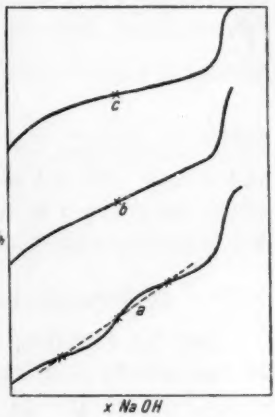


Fig. 2.
Formen von Titrationskurven zweibasischer Säuren.

In Fig. 2 sind die Formen der Titrationskurven zweibasischer Säuren für diese drei Fälle unter a), b), c) schematisch wiedergegeben. Kommen drei Wendepunkte vor (Fall a), so ist deren vertikaler Abstand um so grösser, je grösser $\frac{K_1}{K_2}$. Da γ_3 und γ_4 reziproke Werte sind, liegt der erste Wendepunkt ebensoviel unter dem zweiten wie der dritte darüber, und wie sich beweisen lässt, liegen alle drei Wendepunkte auf einer Geraden.

Schliesslich ist es noch von Interesse, die Steilheit der Kurven wenigstens in ihrem mittleren Teil rechnerisch zu verfolgen. Führt man in den berechneten ersten Differentialquotienten [Gleichung (5)] γ, q und x_a ein, so erhält man

$$\frac{dp_h}{dx} = 0{\cdot}4343 \cdot \frac{2}{x_a} \cdot \frac{(1 + q\gamma + \gamma^2)^2}{\gamma\,(q + 4\,\gamma + q\gamma^2)},$$

oder für den mittleren Wendepunkt, wo $\gamma = 1$:

$$\frac{dp_h}{dx} = \frac{0{\cdot}4343\,(q+2)}{x_a}.$$

Die Steigung der Kurve an dem Punkte der halben Neutralisation wächst symbat mit dem Verhältnis der Dissoziationskonstanten. Erst bei $q = \infty$ würde das aufsteigende Stück vertikal werden. (Andererseits ist die Steigung ebenso wie bei einbasischen Säuren der Konzentration c umgekehrt proportional.) Der spezifische Charakter der zweibasischen Säuren kommt in der Form der Kurve erst dann zum Ausdruck, wenn das Verhältnis $K_1 : K_2$ den Wert 16 überschreitet, praktisch jedenfalls erst bei einem noch höheren Wert, weil kleine Unebenheiten der Kurve sich der Beobachtung entziehen. Aber auch bei glatter Form zeichnen sich die Titrationskurven zweibasischer Säuren durch grössere Steilheit aus; denn während bei einbasischen Säuren der Differentialquotient in der Mitte der Kurve den Wert $\frac{1{\cdot}74}{x_a}$ annimmt, beträgt er hier für den Fall $q = 4$, d. h. $K_1 = 16\,K_2$, $\frac{2{\cdot}6}{x_a}$ und würde erst bei einem so kleinen Unterschied der Dissoziationskonstanten, wie er in Wirklichkeit kaum vorkommt ($q = 2$, $K_1 = 4\,K_2$), den Wert für einbasische Säuren erreichen.

Elektrometrische Titration dreibasischer Säuren.

Für die Titration einer dreibasischen Säure liefert das Massenwirkungsgesetz drei Bedingungsgleichungen:

$$1.\quad h = K_1 \cdot \frac{a}{a'}$$

$$2.\quad h = K_2 \cdot \frac{a'}{a''}$$

$$3.\quad h = K_3 \cdot \frac{a''}{a'''}.$$

Dazu kommen die entsprechenden Gleichungen wie bisher:

$$4.\quad [Na^{\cdot}] + h = a' + 2\,a'' + 3\,a''' + o$$

$$5.\quad a + a' + a'' + a''' = \frac{c v_0}{v_0 + x}$$

$$6.\quad [Na^{\cdot}] = \frac{n x}{v_0 + x}$$

$$7.\quad h \cdot o = K_w.$$

Daraus folgt als Titrationsgleichung (x als Funktion von h):

$$\frac{x}{v_0} = \frac{K_1 c \left(2 + \frac{h^2}{K_2 (K_3 + h)} + \frac{K_3}{K_3 + h}\right)}{\left[K_1 + h^2 \frac{K_1 + h}{K_2 (K_3 + h)}\right]\left[n - \left(\frac{K_w}{h} - h\right)\right]} + \frac{\frac{K_w}{h} - h}{n - \left(\frac{K_w}{h} - h\right)}. \qquad (7)$$

Setzt man $K_3 = 0$, so erhält man die Gleichung für zweibasische, bei $K_2 = K_3 = 0$ die für einbasische Säuren. Bei Vernachlässigung von $\frac{K_w}{h}$ neben h ergibt sich die für das saure, bei Vernachlässigung von h neben $\frac{K_w}{h} = o$ die für das alkalische Gebiet gültige Form.

Kann man h neben n und $\frac{h}{n}$ neben $\frac{x}{v_0}$ vernachlässigen, so folgt für den grösseren Teil der Kurve im sauren Gebiet die vereinfachte Titrationsgleichung:

$$\frac{nx}{cv_0} = \frac{3x}{x_a} = \frac{K_1\left(2 + \frac{h^2}{K_2(K_3+h)} + \frac{K_3}{K_3+h}\right)}{K_1 + h^2\frac{K_1+h}{K_2(K_3+h)}}, \tag{8}$$

und für den Teil der Kurve, wo h neben K_1 vernachlässigt werden kann:

$$\frac{nx}{cv_0} = \frac{3x}{x_a} = 1 + \frac{K_2(K_3+h) + K_2K_3}{K_2(K_3+h) + h^2}. \tag{8a}$$

An dem Punkt, wo die dreibasische Säure zu zwei Dritteln neutralisiert ist ($3x = 2x_a$), gilt nach (8a) mit der durch die obigen Vernachlässigungen gegebenen Annäherung

$$h^2 = K_2 \cdot K_3.$$

Ist die Säure zu einem Drittel neutralisiert ($3x = x_a$), so folgt aus (8):

$$h^2 = K_1K_2\frac{2K_3 + h}{h},$$

oder, da an diesem Punkte meist K_3 neben h zu vernachlässigen sein wird, etwas weniger genau:

$$h^2 = K_1 \cdot K_2.$$

Also ist die Wasserstoffionenkonzentration am Ende des ersten Drittels der Neutralisation nahezu die mittlere Proportionale zwischen den ersten beiden, am Ende des zweiten Drittels die mittlere Proportionale zwischen der zweiten und dritten Dissoziationskonstante der dreibasischen Säure.

Im stark alkalischen Gebiet verschwindet h neben n, K_1, K_2, K_3, o; dann folgt

$$\frac{x}{v_0} = \frac{3c + o}{n - o},$$

d. h. die Titrationskurven aller dreibasischen Säuren gleicher Konzentration decken sich im alkalischen Gebiet.

Im übrigen kann aus der Analogie mit zweibasischen Säuren, ohne dass man die hier zu verwickelten Rechnungen durchführt, vorausgesagt werden, dass in der Gegend des ersten und zweiten Drittels der Neutralisation besondere Aufbiegungen der Kurve nur bei grossem Unterschied der 1. und 2. bzw. der 2. und 3. Dissoziationskonstante der dreibasischen Säure sich zeigen, andernfalls die Kurven glatt verlaufen werden, dass ferner die mittlere Steilheit der Kurve noch grösser sein wird als bei zweibasischen Säuren gleicher Normalität.

Die im experimentellen Teil angeführte Titration von Zitronensäure ergibt bei graphischer Auftragung eine vollkommen glatte Kurve der erwarteten Form.

Die hier abgeleiteten Gleichungen für die Neutralisation der Säuren lassen sich für ihre praktische Anwendung noch auf eine handlichere Form bringen. Indem man statt der sehr kleinen Dissoziationskonstanten ihre Quotienten in die ebenfalls kleine Wasserstoffionenkonzentration einführt, erhält man — unter Beschränkung auf das allein charakteristische saure Gebiet, mit Ausschluss des allerersten Teiles der Kurve —:

für einbasische Säuren:

$$\frac{nx}{cv_0} = \frac{x}{x_a} = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{1+\frac{h}{K}};$$

für zweibasische Säuren:

$$\frac{nx}{cv_0} = \frac{2x}{x_a} = \frac{2}{\nu} = \frac{2+\frac{h}{K_2}}{1+\frac{h}{K_2}+\frac{h^2}{K_1K_2}};$$

für dreibasische Säuren:

$$\frac{nx}{cv_0} = \frac{3x}{x_a} = \frac{3}{\nu} = \frac{3+2\frac{h}{K_3}+\frac{h^2}{K_2K_3}}{1+\frac{h}{K_3}+\frac{h^2}{K_2K_3}+\frac{h^3}{K_1K_2K_3}}.$$

Berechnung der Dissoziationskonstanten aus der elektrometrischen Titration.

Nach den entwickelten Gleichungen lassen sich die Titrationskurven einzelner Säuren berechnen, wenn man die Werte für die Dissoziationskonstanten einsetzt. Umgekehrt kann man nach denselben Gleichungen aus der experimentell ermittelten elektrometrischen Ti-

trationskurve einer Säure deren Dissoziationskonstanten berechnen. So ergibt sich zunächst für einbasische Säuren aus Gleichung (1b):

$$K = h\frac{x}{x_a - x}. \qquad (9)$$

Grundsätzlich ist das Verfahren zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten aus der Wasserstoffionenkonzentration einer unvollständig neutralisierten Säurelösung nicht neu. Namentlich für die Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstante zweibasischer Säuren ist häufig die Acidität einer Lösung des sauren Salzes zu diesem Zweck herangezogen worden [vgl. z. B. C. Drucker[1]) und besonders E. Larsson[2]), der verschiedene Mischungen von saurem und Neutralsalz benutzt hat]. Die hier entwickelten Gleichungen bieten aber mehrere Vorteile. Man braucht weder die Konzentration der Säure, noch ihr Volumen, noch die Normalität der Lauge zu kennen; es ist zur Berechnung von K grundsätzlich ausser der bis zum Äquivalenzpunkt verbrauchten Laugenmenge x_a nur für einen einzigen Punkt die Kenntnis von x und h erforderlich. Praktisch wird man natürlich innerhalb einer Titration eine Reihe von Messungen bei verschiedenen Neutralisationsstufen ausführen und aus den jeweils berechneten K-Werten das Mittel nehmen. Dabei kann der Ionengehalt der Lösung so gering gehalten werden, dass man die Aktivität mit hinreichender Genauigkeit der räumlichen Konzentration gleichsetzen darf.

Zur Prüfung, ob die so ermittelten Werte nicht etwa durch die Art der Berechnung mit erheblichen Fehlern behaftet sind, und wie die Messpunkte auszuwählen sind, um den Fehler möglichst klein zu machen, diene eine kleine Fehlerrechnung.

Der Fehler von K wird teils von der Bestimmung von h, teils von der Ermittelung von x_a abhängen; x, die Ablesung an der Bürette, kann als praktisch fehlerfrei angenommen werden. Bezeichnet man als Fehlerfaktor F_{x_a} den Faktor, mit dem der relative Fehler von x_a $\left(\frac{dx}{x_a}\right)$ zu vervielfachen ist, um den daraus resultierenden relativen Fehler von K $\left(\frac{dK}{K}\right)$ zu finden, so erhält man durch Differentiation von Gleichung (9):

$$F_{x_a} = \frac{dK}{K} : \frac{dx_a}{x_a} = -\frac{x_a}{x_a - x},$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 381 (1920).
[2]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **125**, 281 (1922).

d. h. mit wachsendem x wird der absolute Betrag des Fehlerfaktors immer grösser, wobei einem zu kleinen Wert von x_a ein zu grosser von K entspricht und umgekehrt. Um den aus x_a sich ergebenden Fehler möglichst klein zu machen, müsste man Punkte wählen, die möglichst weit von x_a entfernt sind, also am Anfang der Kurve. Da aber der Äquivalenzpunkt recht genau bestimmt und auch anderweitig kontrolliert werden kann, so ist der durch x_a bedingte Fehler an sich nicht sehr gross. Es soll, da sich bei allen weiteren Betrachtungen immer das gleiche ergibt, auf F_{x_a} im folgenden nicht mehr eingegangen werden.

Anders steht es mit dem Einfluss eines Fehlers der Wasserstoffionenkonzentration h auf die Grösse des Fehlers von K. Die Fehlergrenzen bei der Bestimmung von Wasserstoffionenkonzentrationen sind bei Potentialmessungen dieser Art während einer Titration, wo man immerhin mit Schwankungen von etwa $\pm$ 0·5 Millivolt rechnen muss, von der Grössenordnung von ungefähr $\pm$ 2·5%. Der Fehlerfaktor $F_h = dK/K : dh/h$ ergibt sich für einbasische Säuren durch Differentiation von Gleichung (9) nach h zu

$$F_h = 1,$$

d. h. der prozentische Fehler von K ist nicht grösser als der prozentische Fehler von h, was für die meisten Zwecke völlig ausreichend ist.

Zur Berechnung der Dissoziationskonstanten einbasischer Säuren aus der elektrometrischen Titration ist also besondere Vorsicht nicht erforderlich. Man wird zweckmässig den mittleren Teil der Kurve wählen, weil man dort hinreichend weit von x_a, andererseits nicht in dem Anfangsteil sich befindet, für den die bei der Ableitung der Gleichung eingeführten Vernachlässigungen nicht gestattet sind.

Während zur Berechnung der Dissoziationskonstante einer einbasischen Säure ein Punkt der Kurve und der Äquivalenzpunkt ausreichten, muss man zur Berechnung beider Dissoziationskonstanten einer zweibasischen Säure zwei Punkte mit den Laugenmengen x_1 und x_2 und den Wasserstoffionenkonzentrationen h_1 und h_2 wählen. Man erhält aus Gleichung (4b):

$$\frac{2x_1}{x_a} = \frac{K_1(2K_2 + h_1)}{K_1K_2 + K_1h_1 + h_1^2}$$

$$\frac{2x_2}{x_a} = \frac{K_1(2K_2 + h_2)}{K_1K_2 + K_1h_2 + h_2^2}$$

und daraus

$$K_1 = \frac{h_1^2 \frac{x_1}{x_a - x_1} - h_2^2 \frac{x_2}{x_a - x_2}}{h_1 \frac{\frac{1}{2}x_a - x_1}{x_a - x_1} + h_2 \frac{x_2 - \frac{1}{2}x_a}{x_a - x_2}} \tag{10a}$$

$$K_2 = \frac{h_1 \frac{x_2 - \frac{1}{2}x_a}{x_2} + h_2 \frac{\frac{1}{2}x_a - x_1}{x_1}}{\frac{h_1}{h_2} \cdot \frac{x_a - x_2}{x_2} - \frac{h_2}{h_1} \cdot \frac{x_a - x_1}{x_1}}. \tag{10b}$$

Der Fehler der so berechneten Dissoziationskonstanten K_1 oder K_2 wird, abgesehen von x_a, nur durch die Fehler von h_1 und h_2 beeinflusst. Man erhält durch Differentiation von Gleichung (10a) nach h_1 als Fehlerfaktor:

$$F_{h_1} = \frac{dK_1}{K_1} : \frac{dh_1}{h_1}$$

$$= 2 + \frac{2h_2^2 \frac{x_2}{x_a - x_2}}{h_1^2 \frac{x_1}{x_a - x_1} - h_2^2 \frac{x_2}{x_a - x_2}} - \frac{h_1 \frac{\frac{1}{2}x_a - x_1}{x_a - x_1}}{h_1 \frac{\frac{1}{2}x_a - x_1}{x_a - x_1} + h_2 \frac{x_2 - \frac{1}{2}x_a}{x_a - x_2}}.$$

Der letzte Bruch liegt stets zwischen 0 und 1. Damit F_{h_1} möglichst klein wird, muss der Nenner des ersten Bruches möglichst gross werden, d. h. die beiden Punkte müssen möglichst weit voneinander entfernt gewählt werden. Dann kann man damit rechnen, dass der relative Fehler von h_1 sich in dem daraus errechneten K_1 kaum verdoppelt.

Analog erhält man

$$F_{h_2} = -\frac{2h_2^2 \frac{x_2}{x_a - x_2}}{h_1^2 \frac{x_1}{x_a - x_1} - h_2^2 \frac{x_2}{x_a - x_2}} - \frac{h_2 \frac{x_2 - \frac{1}{2}x_a}{x_a - x_2}}{h_2 \frac{x_2 - \frac{1}{2}x_a}{x_a - x_2} + h_1 \frac{\frac{1}{2}x_a - x_1}{x_a - x_1}}.$$

Auch hier muss der erste Bruch möglichst klein gemacht werden, was zu der gleichen Folgerung führt wie bei F_{h_1}.

Behandelt man den Ausdruck für K_2 ebenso, dann ergibt sich gleichfalls, dass die zu wählenden Punkte möglichst weit voneinander entfernt liegen müssen, damit der Fehler möglichst klein wird. Man wird sie aus den bei den einbasischen Säuren angeführten Gründen dort wählen, wo x_1 etwa $\frac{1}{4}x_a$ und x_2 etwa $\frac{3}{4}x_a$ ist.

Zur Bestimmung der drei Dissoziationskonstanten einer dreibasischen Säure müssten analog drei Punkte der Kurve und der Äquivalenzpunkt gemessen werden. Führt man die Rechnung ebenso

wie bei den zweibasischen Säuren durch, und zwar, weil sonst die Formeln zu verwickelt werden, unter der Annahme, dass jeder Punkt in einem anderen Drittel der Kurve liegt, dass ferner bei der vorauszusehenden Steilheit der Kurve (vgl. S. 80) die Werte h_1, h_2 und h_3 verschieden genug voneinander sind, um h_2 neben h_1, h_3 neben h_2 vernachlässigen zu können, so erhält man für die zweite und dritte Dissoziationskonstante

$$K_2 = \frac{h_2^2 \dfrac{x_2 - \frac{1}{3}x_a}{x_a - x_2} - h_3^2 \dfrac{x_3 - \frac{1}{3}x_a}{x_a - x_3}}{h_2 \dfrac{\frac{2}{3}x_a - x_2}{x_a - x_2} + h_3 \dfrac{x_3 - \frac{2}{3}x_a}{x_a - x_3}}. \tag{11a}$$

$$K_3 = \frac{h_2 \dfrac{x_3 - \frac{2}{3}x_a}{x_3 - \frac{1}{3}x_a} + h_3 \dfrac{\frac{2}{3}x_a - x_2}{x_2 - \frac{1}{3}x_a}}{\dfrac{h_2}{h_3} \cdot \dfrac{x_a - x_3}{x_3 - \frac{1}{3}x_a} - \dfrac{h_3}{h_2} \cdot \dfrac{x_a - x_2}{x_2 - \frac{1}{3}x_a}}. \tag{11b}$$

Eine Formel für K_1 aufzustellen erschien nicht lohnend, weil sie nicht mehr übersichtlich genug ausgefallen wäre, und weil man auf Grund der für den Punkt von ein Drittel Neutralisation geltenden Beziehung (S. 79)

$$h^2 = K_1 K_2 \frac{2K_3 + h}{h}$$

K_1 bei bekanntem K_2 und K_3 leichter berechnen kann.

Für K_2 und K_3 ergibt die Fehlerrechnung die gleiche Bedingung wie bei den zweibasischen Säuren für die günstigste Lage der beiden Punkte x_2 und x_3: sie müssen möglichst entfernt voneinander gewählt werden.

Die praktische Brauchbarkeit dieses aus den theoretischen Titrationsgleichungen abgeleiteten Verfahrens zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten schwacher Säuren nur aus Werten der elektrometrisch gemessenen Titrationskurven wird im experimentellen Teil gezeigt werden.

Elektrometrische Titration von Säuregemischen.

Von besonderem Interesse war es, die Gleichungen der elektrometrischen Titration einer Lösung, die mehrere schwache oder mittelstarke Säuren enthält, aufzustellen, weil gerade hiervon praktisch-analytische Anwendungen zu erhoffen waren.

Da es sich bei den bisherigen Rechnungen herausgestellt hat, dass die Dissoziationskonstanten im alkalischen Gebiet nach Überschreitung

des Äquivalenzpunktes ohne Einfluss sind, so soll hier nur der im sauren Gebiet liegende Teil der Titrationskurven behandelt und die Hydrolyse vernachlässigt werden.

Für ein Gemisch zweier einbasischer Säuren a und b mit den Dissoziationskonstanten K und k und den Anfangskonzentrationen c_1 und c_2 lassen sich folgende Bedingungsgleichungen aufstellen:

1. $h \cdot a' = K \cdot a$
2. $h \cdot b' = k \cdot b$
3. $[Na'] + h = a' + b'$
4. $a + a' = c_1 \cdot \frac{v_0}{v_0 + x}$
5. $b + b' = c_2 \cdot \frac{v_0}{v_0 + x}$.

Als Beziehung zwischen h und x folgt daraus:

$$\frac{x}{v_0} = c_1 \frac{K}{(K+h)(n+h)} + c_2 \frac{k}{(k+h)(n+h)} - \frac{h}{(n+h)}. \tag{12}$$

Wenn h neben n und $\frac{h}{n}$ neben $\frac{x}{v_0}$ vernachlässigt werden kann, so entsteht

$$\frac{nx}{v_0} = c_1 \frac{K}{K+h} + c_2 \frac{k}{k+h}. \tag{12a}$$

Am Äquivalenzpunkt gilt

$$nx_a = (c_1 + c_2) v_0. \tag{12b}$$

Aus der Form der Gleichung (12) geht hervor, dass die rechte Seite sich bis auf das Korrektionsglied $\frac{h}{n+h}$ additiv zusammensetzt aus den Titrationsgleichungen für die einzelnen einbasischen Säuren.

Analog der vereinfachten Gleichung (12a) erhält man für ein Gemisch einer einbasischen Säure mit der Dissoziationskontante K und der Konzentration c_1 und einer zweibasischen Säure mit den Konstanten k_1 und k_2 und der Konzentration c_2

$$\frac{nx}{v_0} = c_1 \frac{K}{K+h} + c_2 \frac{k_1 \left(1 + \frac{k_2}{k_2+h}\right)}{k_1 + h \frac{h}{k_2+h}}, \tag{13a}$$

$$nx_a = (c_1 + 2c_2) v_0; \tag{13b}$$

für ein Gemisch zweier zweibasischer Säuren mit den Konstanten K_1, K_2 und k_1, k_2 und den Konzentrationen c_1 und c_2:

$$\frac{nx}{v_0} = c_1 \frac{K_1\left(1+\frac{K_2}{K_2+h}\right)}{K_1+h\frac{h}{K_2+h}} + c_2 \frac{k_1\left(1+\frac{k_2}{k_2+h}\right)}{k_1+h\frac{h}{k_2+h}}, \tag{14a}$$

$$nx_a = 2(c_1+c_2)v_0; \tag{14b}$$

für ein Gemisch einer zweibasischen Säure (K_1, K_2, c_1) und einer dreibasischen Säuren (k_1, k_2, k_3, c_2):

$$\frac{nx}{v_0} = c_1 \cdot \frac{K_1\left(1+\frac{K_2}{K_2+h}\right)}{K_1+h\frac{h}{K_2+h}} + c_2 \frac{k_1\left(2+\frac{h^2}{k_2(k_3+h)}+\frac{k_3}{k_3+h}\right)}{k_1+h^2\frac{k_1+h}{k_2(k_3+h)}} \tag{15a}$$

$$nx_a = (2c_1+3c_2)v_0. \tag{15b}$$

Die rechte Seite der Titrationsgleichungen ist immer zusammengesetzt aus den rechten Seiten der vereinfachten Titrationsgleichungen für die reinen Säuren.

Zeichnet man nach den Gleichungen (12a), (13a), (14a), (15a) entsprechend der Fig. 1 Kurven, die für den Verlauf der Titration von Säuregemischen p_h als Funktion des Alkalizusatzes x darstellen, so tritt die zunächst zu erwartende Form — mehrere steile Stellen, entsprechend der Zahl der einzelnen Säuren und ihrer Basizität — nur dann auf, wenn die verschiedenen Dissoziationskonstanten weit voneinander liegen. Andernfalls entsteht eine glatte, häufig auf weite Strecken hin nahezu geradlinige Kurve, wie sie oben auch für eine einzelne zweibasische Säure sich ergeben hatte, wenn die beiden Dissoziationskonstanten nur mässig weit auseinander lagen. Dort hatte sich eine allgemeine Bedingung für das Glattwerden der Kurve aufstellen lassen ($K_1 \leqq 16\,K_2$); bei Säuregemischen aber gelang dies selbst für den einfachen Fall der Mischung zweier einbasischer Säuren nicht, weil ausser den beiden Dissoziationskonstanten noch die beiden Konzentrationen in die Rechnung eingehen. Die weiter unten auf Grund tatsächlicher Messungen wiedergegebenen Titrationskurven von Gemischen organischer Säuren (Fig. 5) zeigen sämtlich diese glatte Form, die darauf hinweist, dass nicht etwa zuerst die stärkere Säure austitriert wird, dann die schwächere, sondern dass gewissermassen die Einzelkurven sich weitgehend durchdringen. Die Kurven geben also scheinbar keinerlei Anhalt für den Gehalt des Gemisches an seinen Komponenten. Trotzdem ist es mit Hilfe der Gleichungen möglich,

aus der elektrometrischen Titration des Gemisches zweier Säuren die Einzelkonzentrationen zu bestimmen, wenn die Dissoziationskonstanten der Säuren bekannt sind.

Berechnung der Einzelkonzentrationen aus der elektrometrischen Titration von Säurepaaren.

Titriert man ein Gemisch zweier bekannter Säuren, so kennt man das Anfangsvolumen v_0 der Lösung, die Normalität n der Lauge, die Dissoziationskonstanten K und k der beiden Säuren sowie für einzelne Punkte nach Zugabe von x Raumteilen der Lauge die jeweilige Wasserstoffionenkonzentration h, schliesslich das zur Neutralisation erforderliche Laugenvolumen x_a. In den Gleichungen, z. B. für zwei einbasische Säuren (12a) und (12b), sind also nur die Einzelkonzentrationen der beiden Säuren unbekannt und lassen sich berechnen.

Zwei einbasische Säuren.

Für ein Gemisch zweier einbasischer Säuren mit den Konzentrationen c_1 und c_2 und den Dissoziationskonstanten K und k, wobei K der stärkeren Säure entsprechen, also $K > k$ sein möge, folgt, wenn man den Anfang der Kurve, wo die Vernachlässigungen noch nicht eintreten dürfen, ausser acht lässt, aus den Gleichungen (12a) und (12b):

$$c_1 = \frac{n}{v_0} \cdot \frac{K+h}{K-k}\left[x - \frac{k}{h}(x_a - x)\right]$$

$$c_2 = \frac{n}{v_0} \cdot \frac{k+h}{K-k}\left[\frac{K}{h}(x_a - x) - x\right],$$

oder zur bequemeren Rechnung umgeformt (vgl. S. 80):

$$c_1 = \frac{nx}{v_0} \cdot \frac{1 + \frac{h}{K}}{\frac{h}{k} - \frac{h}{K}}\left(\frac{h}{k} - \frac{x_a - x}{x}\right) \tag{16a}$$

$$c_2 = \frac{nx}{v_0} \cdot \frac{1 + \frac{h}{k}}{\frac{h}{k} - \frac{h}{K}}\left(\frac{x_a - x}{x} - \frac{h}{K}\right). \tag{16b}$$

Grundsätzlich genügt also bei der elektrometrischen Titration neben der Feststellung des Neutralpunktes die Potentialmessung an einem einzigen Punkte, um in einem Gemisch zweier einbasischer Säuren die Einzelkonzentrationen zu bestimmen. Bei der Ausführung wird

man natürlich an mehreren Punkten messen. Aber auch dann fragt es sich, ob die Fehlergrenzen dieses Berechnungsverfahrens nicht so weit sind, dass es praktisch unbrauchbar wird. Darüber soll wieder eine Fehlerrechnung Aufschluss geben.

Da die Bürettenablesungen x als fehlerfrei angenommen werden können, kommt es nur darauf an, wie Messungsfehler von x_a und h die daraus berechneten Werte von c beeinflussen.

Bildet man zunächst den Fehlerfaktor für c_1 aus der Messung von x_a

$$F_{x_a} = \frac{d\,c_1}{c_1} : \frac{d\,x_a}{x_a},$$

so ergibt sich analog wie oben (S. 82), bei der Berechnung der Dissoziationskonstanten, dass mit zunehmendem x der Einfluss eines Fehlers von x_a immer grösser wird. Man wird also Punkte nahe dem Ende der Kurve zur Berechnung von c_1 und c_2 vermeiden. Ebenso fallen die Punkte am Kurvenanfang aus, weil dort die in der Formel steckenden Vernachlässigungen noch nicht vorgenommen werden dürfen.

Für den Fehlerfaktor von c_1 aus der Messung von h

$$F_h = \frac{d\,c_1}{c_1} : \frac{d\,h}{h}$$

ergibt sich durch Differentiation von Gleichung (16a)

$$F_h = \frac{\dfrac{h}{K}}{1 + \dfrac{h}{K}} + \frac{\dfrac{x_a - x}{x}}{\dfrac{h}{k} - \dfrac{x_a - x}{x}} \tag{17}$$

Betrachtet man den Wert dieses Fehlerfaktors im Verlauf der Kurve, so zeigt sich folgendes: Für $x = 0$ wird

$$F_h = -\frac{1}{1 + \dfrac{h}{K}},$$

liegt also zwischen -1 und 0. Für $x = x_a$ wird

$$F_h = \frac{\dfrac{h}{K}}{1 + \dfrac{h}{K}},$$

liegt also zwischen 0 und $+1$. Danach könnte man zunächst meinen, dass der Fehlerfaktor im ganzen Verlauf der Kurve sich nur zwischen -1 und $+1$ bewegte, also unschädlich wäre. Das trifft aber nicht

zu. Denn bildet man F_h für einen beliebigen Punkt x, den man in Bruchteilen von x_a ausdrückt ($x = \frac{x_a}{\nu}$, $\nu = \frac{x_a}{x}$, wo also ν im Verlauf der Kurve von ∞ bis auf 1 sinkt), so erhält man

$$F_h = \frac{\frac{h}{K}}{1 + \frac{h}{K}} + \frac{\nu - 1}{\frac{h}{k} - (\nu - 1)},$$

einen Ausdruck, der nie 0, wohl aber ∞ werden kann, dann nämlich, wenn $\frac{h}{k} = (\nu - 1)$ wird. Vor diesem Punkte ist das zweite Glied von F_h negativ und geht dort über $\mp \infty$ zu zunächst hohen, dann abnehmenden positiven Werten über. Man ersieht aber leicht, dass dieser für die Berechnung gefährliche Punkt praktisch keine Rolle spielen kann. Wäre nämlich ausschliesslich die schwächere Säure mit der Konstante k vorhanden, so wäre nach Gleichung (1b) für die Titration einbasischer Säuren im ganzen Verlauf $\frac{h}{k} = \nu - 1$. Sobald aber auch nur geringe Mengen der stärkeren Säure (mit der Konstante K) anstelle eines äquivalenten Teiles der schwächeren Säure zugegen sind, muss natürlich h und somit auch $\frac{h}{k}$ für den ganzen Verlauf (jedes x oder ν) grösser sein, also $\left[\frac{h}{k} - (\nu - 1)\right]$ und damit auch F_h endlich und positiv sein. Die Bedingung für das Unendlichwerden des Fehlerfaktors kann also nur am ersten Anfang der Kurve infolge der für die Rechnung eingeführten und dort nicht mehr zulässigen Vernachlässigungen eintreten. Anders liegt es bei Gemischen mit mehrbasischen Säuren, wo die gefährlichen Punkte reale Bedeutung haben (vgl. S. 91). In der Tat zeigt sich, wenn man in der Ausgangsgleichung (12) zwar noch h neben n, aber nicht mehr $\frac{h}{n}$ neben $\frac{x}{v_0}$ vernachlässigt, dass dann auch die Rechnung nicht mehr die Möglichkeit eines unendlich grossen Fehlerfaktors zulässt. Immerhin wird es erforderlich sein, bei der Ausführung derartiger Messungen an Säuregemischen für jeden zur Rechnung gewählten Punkt der Kurve auch den Fehlerfaktor F_h zahlenmässig auszurechnen und nur solche Punkte für die Rechnung zu benutzen, bei denen F_h sich hinreichend klein ergibt. Die Nützlichkeit dieser Auswahl wird im experimentellen Teile gezeigt werden.

Eine ein- und eine zweibasische Säure.

Aus den Titrationsgleichungen (13a) und (13b) eines Gemisches einer ein- mit einer zweibasischen Säure folgt analog wie vorher für die Konzentration der einbasischen Säure mit der Dissoziationskonstante K

$$\left.\begin{aligned} c_1 = \frac{2nx}{v_0} \cdot & \frac{1+\frac{h}{K}}{\left(\frac{h}{k_2}-2\frac{h}{K}\right)+\frac{h}{k_2}\left(2\frac{h}{k_1}-\frac{h}{K}\right)} \\ & \cdot\left[\frac{h^2}{k_1 k_2}-\frac{h}{k_2}\cdot\frac{\frac{1}{2}x_a-x}{x}-\frac{x_a-x}{x}\right] \end{aligned}\right\} \quad (18a)$$

und für die der zweibasischen Säure mit den Dissoziationskonstanten k_1, k_2:

$$c_2 = \frac{nx}{v_0}\cdot\frac{1+\frac{h}{k_2}+\frac{h^2}{k_1 k_2}}{\left(\frac{h}{k_2}-2\frac{h}{K}\right)+\frac{h}{k_2}\left(2\frac{h}{k_1}-\frac{h}{K}\right)}\left[\frac{x_a-x}{x}-\frac{h}{K}\right]. \quad (18b)$$

Auch hier lassen sich also grundsätzlich aus einem Punkte der Kurve und dem Äquivalenzpunkt beide Einzelkonzentrationen bestimmen.

Für die Auswahl der zur Rechnung günstigen Punkte wird wieder eine Fehlerrechnung von Vorteil sein. Durch Differentiation von Gleichung (18a) erhält man nach zweckmässiger Umformung als Fehlerfaktor bei der Berechnung von c_1 aus der Messung von h einen dreigliedrigen Ausdruck

$$\left.\begin{aligned} F_h = \frac{dc_1}{c_1}:\frac{dh}{h} = & \frac{\frac{h}{K}}{1+\frac{h}{K}}+\frac{\frac{h^2}{k_1 k_2}+(\nu-1)}{\frac{h^2}{k_1 k_2}-\frac{h}{k_2}\left(\frac{\nu}{2}-1\right)-(\nu-1)} \\ & -\frac{2\frac{h}{k_1}-\frac{h}{K}}{\left(\frac{h}{k_2}-2\frac{h}{K}\right)+\frac{h}{k_2}\left(2\frac{h}{k_1}-\frac{h}{K}\right)} \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

von der Form $F_h = \alpha + \beta - \gamma$. Darin sind die Glieder α und β durch je eine Säure bestimmt, γ durch beide gemeinsam. α ist stets ein echter Bruch, ebenso ist dies γ, falls K entweder grösser als $\frac{1}{2}k_1$ und grösser als $2k_2$ oder kleiner als $\frac{1}{2}k_1$ und kleiner als $2k_2$ ist, d. h. wenn die Dissoziationskonstante der einbasischen Säure nicht zwischen denen der zweibasischen Säure — genauer nicht zwischen $\frac{1}{2}k_1$ und $2k_2$ —

liegt. Ist dies aber der Fall, d. h. ist $2k_2 < K < \frac{1}{2}k_1$, so kann das Glied γ und damit der Fehlerfaktor gross werden, sogar unendlich, dann nämlich, wenn der Nenner von γ verschwindet, also bei

$$h = k_1 \frac{K - 2k_2}{k_1 - 2K}. \tag{20}$$

Dieser Punkt, der sich ja für ein gegebenes Säurepaar aus den bekannten Dissoziationskonstanten im voraus ein für allemal berechnen lässt, und seine nähere Umgebung dürfen also gegebenenfalls zur Berechnung von c nicht benutzt werden.

Im übrigen ist aber noch die Grösse des Gliedes β zu prüfen, die sich während der Titration ändert. Für $x = 0$ ($\nu = \infty$) wird β zu

$$-\frac{1}{1 + \frac{1}{2}\frac{h}{k_2}},$$

ist also ein negativer, echter Bruch. Für den Äquivalenzpunkt $x = x_a$ ($\nu = 1$) wird

$$\beta = \frac{\frac{h}{k_1}}{\frac{1}{2} + \frac{h}{k_1}}$$

ein positiver, echter Bruch. Der Wert von β, der nie 0 werden kann, geht danach im Laufe der Titration von negativen Werten durch $\mp\infty$ zu positiven Werten über. Während aber bei einem Gemisch zweier einbasischer Säuren die gefährliche Stelle der Kurve, wo der Fehlerfaktor sehr gross wird, tatsächlich gar nicht in Erscheinung tritt, kann dies hier sehr wohl der Fall sein. Die Bedingung für $\beta = \infty$:

$$\frac{h^2}{k_1 k_2} - \frac{h}{k_2}\left(\frac{\nu}{2} - 1\right) - (\nu - 1) = 0$$

ist zwar auch hier identisch mit der Titrationsgleichung für eine reine zweibasische Säure, wie man durch Umformung der entsprechenden Gleichung (4a) leicht feststellt, aber bei dem Ersatz eines Teiles dieser Säure durch eine einbasische (mit der Dissoziationskonstante K) kann an einem gewissen Punkte der Titration die Wasserstoffionenkonzentration h genau die gleiche sein wie bei der reinen zweibasischen Säure, vorausgesetzt, dass K zwischen k_1 und k_2 liegt. Die genauere Rechnung lehrt, dass die Bedingung dafür identisch ist mit der für das Unendlichwerden von γ: es muss K zwischen $\frac{1}{2}k_1$ und $2k_2$ liegen, und die gefährliche Gegend befindet sich bei

$$h = k_1 \frac{K - 2k_2}{k_1 - 2K}.$$

Es ergibt sich weiter, dass dann auch der Fehlerfaktor für c_2 unendlich wird, und dass die Ausdrücke für c_1 und c_2 die unbestimmte Form $\frac{0}{0}$ annehmen. Im experimentellen Teile sind für einige Säurepaare die für die Konzentrationsberechnungen unbrauchbaren Titrationsgegenden zahlenmässig abgeleitet.

Zwei zweibasische Säuren.

Für ein Gemisch zweier zweibasischer Säuren, einer stärkeren mit der Konzentration c_1 (Dissoziationskonstanten K_1 und K_2) und einer schwächeren mit der Konzentration c_2 (Dissoziationskonstanten k_1 und k_2) gestaltet sich die Untersuchung ganz ähnlich.

Aus Gleichung (14a) und (14b) ergeben sich für die Berechnung der Einzelkonzentrationen die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} c_1 = \frac{nx}{v_0} \cdot & \frac{1 + \frac{h}{K_2} + \frac{h^2}{K_1 K_2}}{\left(\frac{h}{k_2} - \frac{h}{K_2}\right) + 2\left(\frac{h^2}{k_1 k_2} - \frac{h^2}{K_1 K_2}\right) + \frac{h^2}{K_2 k_2}\left(\frac{h}{k_1} - \frac{h}{K_1}\right)} \\ & \cdot \left[\frac{h^2}{k_1 k_2} - \frac{h}{k_2} \cdot \frac{\frac{1}{2} x_a - x}{x} - \frac{x_a - x}{x}\right] \end{aligned}\right\} \quad (21a)$$

$$\left.\begin{aligned} c_2 = \frac{nx}{v_0} \cdot & \frac{1 + \frac{h}{k_2} + \frac{h^2}{k_1 k_2}}{\left(\frac{h}{k_2} - \frac{h}{K_2}\right) + 2\left(\frac{h^2}{k_1 k_2} - \frac{h^2}{K_1 K_2}\right) + \frac{h^2}{K_2 k_2}\left(\frac{h}{k_1} - \frac{h}{K_1}\right)} \\ & \cdot \left[\frac{x_a - x}{x} + \frac{h}{K_2} \cdot \frac{\frac{1}{2} x_a - x}{x} - \frac{h^2}{K_1 K_2}\right]. \end{aligned}\right\} \quad (21b)$$

Man wird auch hier für die Berechnung gefährliche Stellen in der Kurve erwarten dürfen, über die eine Fehlerrechnung Klarheit verschaffen kann. Nun ist

$$\left.\begin{aligned} F_h = \frac{dc_1}{c_1} : \frac{dh}{h} = & \frac{\frac{h^2}{K_1 K_2} - 1}{1 + \frac{h}{K_2} + \frac{h^2}{K_1 K_2}} + \frac{\frac{h^2}{k_1 k_2} + (\nu - 1)}{\frac{h^2}{k_1 k_2} - \frac{h}{k_2}\left(\frac{\nu}{2} - 1\right) - (\nu - 1)} \\ & - \frac{\frac{h^2}{K_2 k_2}\left(\frac{h}{k_1} - \frac{h}{K_1}\right) - \left(\frac{h}{k_2} - \frac{h}{K_2}\right)}{\left(\frac{h}{k_2} - \frac{h}{K_2}\right) + 2\left(\frac{h^2}{k_1 k_2} - \frac{h^2}{K_1 K_2}\right) + \frac{h^2}{K_2 k_2}\left(\frac{h}{k_1} - \frac{h}{K_1}\right)} \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

$$= \alpha + \beta - \gamma.$$

Das Glied α ist stets ein positiver oder negativer echter Bruch. Anders dagegen verhält sich β: Für $x = 0$ ist

$$\beta = -\frac{1}{1 + \frac{1}{2}\frac{h}{k_2}}$$

ein negativer echter Bruch. Für $x = \frac{1}{2}x_a$ $(\nu = 2)$ ist

$$\beta = \frac{\frac{h^2}{k_1 k_2} + 1}{\frac{h^2}{k_1 k_2} - 1}.$$

Da die Dissoziationskonstanten k_1, k_2 definitionsgemäss der schwächeren Säure angehören, ist am Punkte der halben Neutralisation stets $h^2 > k_1 k_2$; denn nur wenn diese Säure allein vorhanden wäre, würde h^2 dort den Wert $k_1 k_2$ besitzen. β ist also an dieser Stelle positiv und grösser als 1. Für $x = x_a$ $(\nu = 1)$ ist

$$\beta = \frac{\frac{h}{k_1}}{\frac{h}{k_1} + \frac{1}{2}}$$

ein positiver echter Bruch. Das Glied β, das nie 0 werden kann, muss also in der ersten Hälfte der Kurve von negativen Werten über $\mp\infty$ zu positiven übergehen, die allmählich abnehmen. Unendlich wird β, wenn sein Nenner

$$\frac{h^2}{k_1 k_2} - \frac{h}{k_2}\left(\frac{\nu}{2} - 1\right) - (\nu - 1) = 0$$

wird.

Diese Gleichung [Umformung von Gleichung (4b)] wäre für den ganzen Verlauf der Kurve erfüllt, wenn ausschliesslich die schwächere Säure vorhanden wäre. Soll bei gleichzeitiger Gegenwart einer anderen, stärkeren, zweibasischen Säure $(K_1 > k_1)$ die Wasserstoffionenkonzentration h auch nur an einem Punkte der Kurve unverändert, also die letzte Gleichung erfüllt sein, so ist dies nur möglich, wenn die zweite Konstante der schwächeren Säure k_2 grösser als K_2, die der stärkeren, also

$$K_1 > k_1 > k_2 > K_2.$$

In diesem Falle — entsprechend wie bei Gemischen einer ein- und einer zweibasischen Säure — liegt der gefährliche Punkt bei demjenigen h, wo auch der Nenner des dritten Gliedes von F_h, γ zu 0 wird, also bei

$$h = -\frac{K_1 K_2 - k_1 k_2}{K_1 - k_1} + \sqrt{K_1 k_1 \frac{k_2 - K_2}{K_1 - k_1} + \left(\frac{K_1 K_2 - k_1 k_2}{K_1 - k_1}\right)^2}\,.$$

Die Werte von c_1 und c_2 nehmen hier wieder die unbestimmte Form $\frac{0}{0}$ an. Dieser Punkt, der nebst seiner Umgebung für die Berechnung der Einzelkonzentrationen aus der Titrationskurve vermieden werden muss, lässt sich für ein gegebenes Säurepaar solcher Art ein für allemal aus den vier Dissoziationskonstanten berechnen. Im übrigen müssen für die einzelnen Punkte der Titrationskurve jeweils $(\alpha + \beta - \gamma)$ zahlenmässig berechnet und nur die Punkte mit den kleinsten Fehlerfaktoren ausgewählt werden.

Eine zweibasische und eine dreibasische Säure.

Für ein Gemisch einer dreibasischen Säure (Konzentration c_1, Dissoziationskonstanten K_1, K_2, K_3) und einer zweibasischen Säure (Konzentration c_2, Dissoziationskonstanten k_1, k_2) ergibt sich aus den Gleichungen (15a) und (15b):

$$c_1 = \frac{2nx}{v_0} \cdot \frac{1}{N}\left(1 + \frac{h}{K_3} + \frac{h^2}{K_2 K_3} + \frac{h^3}{K_1 K_2 K_3}\right) \cdot \left(\frac{x_a - x}{x} + \frac{h}{k_2} \cdot \frac{\frac{1}{2} x_a - x}{x} - \frac{h^2}{k_1 k_2}\right) \tag{23a}$$

$$c_2 = \frac{3nx}{v_0} \cdot \frac{1}{N}\left(1 + \frac{h}{k_2} + \frac{h^2}{k_1 k_2}\right) \cdot \left(\frac{h^3}{K_1 K_2 K_3} - \frac{h^2}{K_2 K_3} \cdot \frac{\frac{1}{3} x_a - x}{x} - \frac{h}{K_3} \cdot \frac{\frac{2}{3} x_a - x}{x} - \frac{x_a - x}{x}\right), \tag{23b}$$

wobei

$$N = \frac{h^3}{K_2 K_3 k_2}\left(3\frac{h}{K_1} - 2\frac{h}{k_1}\right) + \frac{h}{K_3}\left(6\frac{h^2}{K_1 K_2} + \frac{h^2}{K_2 k_2} - 4\frac{h^2}{k_1 k_2}\right) + \left(4\frac{h^2}{K_2 K_3} - \frac{h^2}{K_3 k_2} - 6\frac{h^2}{k_1 k_2}\right) + \left(2\frac{h}{K_3} - 3\frac{h}{k_2}\right).$$

Die Fehlerrechnung zur Bestimmung der ungünstigsten Punkte der Kurve sei für c_1, die Konzentration der dreibasischen Säure, durchgeführt. Sie ergibt wieder einen Ausdruck von der Form

$$F_h = \alpha + \beta - \gamma.$$

Dabei ist

$$\alpha = \frac{\frac{h^3}{K_1 K_2 K_3} - \frac{h}{K_3} - 2}{\frac{h^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{h^2}{K_2 K_3} + \frac{h}{K_3} + 1} \tag{24a}$$

$$\beta = \frac{\frac{h^2}{k_1 k_2} + (\nu - 1)}{\frac{h^2}{k_1 k_2} - \frac{h}{k_2}\left(\frac{\nu}{2} - 1\right) - (\nu - 1)} \tag{24b}$$

$$\left.\begin{aligned} \gamma = \frac{\frac{h^3}{K_2 K_3 k_2}\left(3\frac{h}{K_1} - 2\frac{h}{k_1}\right) - \left(4\frac{h^2}{K_2 K_3} - \frac{h^2}{K_3 k_2} - 6\frac{h^2}{k_1 k_2}\right)}{\frac{h^3}{K_2 K_3 k_2}\left(3\frac{h}{K_1} - 2\frac{h}{k_1}\right) + \frac{h}{K_3}\left(6\frac{h^2}{K_1 K_2} + \frac{h^2}{K_2 k_2} - 4\frac{h^2}{k_1 k_2}\right)} \rightarrow \\ \leftarrow \frac{-2\left(2\frac{h}{K_3} - 3\frac{h}{k_2}\right)}{+\left(4\frac{h^2}{K_2 K_3} - \frac{h^2}{K_3 k_2} - 6\frac{h^2}{k_1 k_2}\right) + \left(2\frac{h}{K_3} - 3\frac{h}{k_2}\right)}. \end{aligned}\right\} \tag{24c}$$

Die allgemeine Untersuchung von α und γ führt zu unübersichtlichen Formeln, und es wird genügen, diese Glieder des Fehlerfaktors in den vorkommenden Fällen zu berechnen. Aber für β lässt sich ein allgemeiner Anhalt geben.

Für $x = 0$ $(\nu = \infty)$ ist

$$\beta = -\frac{2k_2}{h + 2k_2}, \tag{23a}$$

für $x = x_a$ $(\nu = 1)$ ist

$$\beta = \frac{2h}{2h + k_1}, \tag{23b}$$

d. h. β, das nie verschwinden kann, geht von negativen Werten durch $\mp\infty$ zu positiven über. Es gibt also wie bei den vorher untersuchten Kurven auch hier Punkte, für die β und damit der Fehlerfaktor unendlich gross wird. Dies tritt ein, wenn der Nenner von β zu 0 wird. Die Rechnung lehrt, dass dann auch γ unendlich wird, c_1 also die unbestimmte Form $\frac{0}{0}$ annimmt. Das ist der Fall, wenn der Nenner von γ verschwindet, h also eine bestimmte Funktion der fünf Dissoziationskonstanten bildet. Die Lösung dieser Gleichung 3. Grades wird im experimentellen Teile für zwei bestimmte Säurepaare (Zitronensäure—Weinsäure, Zitronensäure—Äpfelsäure) durchgeführt und somit geprüft werden, ob und welche Aciditätsbereiche bei der Berechnung der Einzelkonzentrationen in diesen Fällen wegen zu grosser Fehlerfaktoren zu vermeiden sind.

Die theoretische Untersuchung der Änderung der Wasserstoffionenkonzentration während der Titration von Säuren hat also nicht nur

die Form der p_h, x-Kurven ergeben, sondern auch einen Weg gewiesen, wie man aus den Titrationskurven reiner Säuren die Dissoziationskonstanten und aus den Titrationskurven von Säurepaaren die Einzelkonzentrationen der Komponenten berechnen kann.

Experimenteller Teil.

Zur Nachprüfung der theoretisch gefundenen Ergebnisse und zur Anwendung der daraus abgeleiteten Bestimmungsverfahren für die Dissoziationskonstanten der Säuren sowie für die Einzelkonzentrationen in Säuregemischen musste ein Verfahren der elektrometrischen Titration gewählt werden, das nach dem jeweiligen Zusatz kleiner Laugenmengen möglichst rasch und möglichst genau die Wasserstoffionenkonzentration zu messen erlaubt. Die meist benutzte Elektrode mit gasförmigem Wasserstoff an platiniertem Platin ist unter den Händen zahlreicher Forscher zu einem recht bequemen und sicheren Hilfsmittel zur Bestimmung der $[H^{\cdot}]$ geworden. Immerhin aber wird durch die Geräte zur Entwicklung, Reinigung, Ein- und Ableitung des Wasserstoffs die Apparatur für analytische Zwecke etwas umständlich. Nun kann man diese Elektrode grundsätzlich durch jede Oxydations-Reduktions-Elektrode, die bei ihrer elektromotorischen Betätigung Wasserstoffionen in die Lösung entsendet oder aus ihr aufnimmt, ersetzen. Für die praktische Anwendung ist erforderlich, dass die Elektrode leicht und bequem zu handhaben ist, sich rasch auf ein bestimmtes Potential einstellt und reproduzierbare Werte ergibt.

Chinhydronelektrode.

Eine solche Elektrode bot sich in der Chinhydronelektrode dar, die vor mehr als 20 Jahren von F. Haber und R. Russ[1]) angegeben und nach verschiedenen Richtungen hin untersucht und neuerdings von E. Biilmann[2]) zur Messung von Wasserstoffionenkonzentrationen empfohlen worden ist.

In saurer wässeriger Lösung zerfällt Chinhydron weitgehend[3]) in seine beiden Komponenten, Chinon und Hydrochinon. Zwischen beiden stellt sich ein Gleichgewicht ein:

$$C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows C_6H_4O_2 + H_2.$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 294 (1904).

[2]) Ann. de Chim. [9] **15**, 109 (1921); Biilmann und Lund, Ann. de Chim. 16, 321 (1921); vgl. auch S. Veibel, Journ. Chem. Soc. **123**, 2203 (1923).

[3]) Nach S. P. L. und M. Sörensen und K. Linderström-Lang, Compt. rend. Trav. Lab. Carlsberg **14**, Nr. 14, S. 17 (1921) zu mehr als 95%.

Es herrscht also ein kleiner, aber bei konstanter Konzentration der beiden Oxydationsstufen und konstanter Temperatur konstanter Wasserstoffdruck in der Lösung, der von Biilmann auch numerisch berechnet wurde, und der einer in die Lösung getauchten indifferenten Metallelektrode — es genügt blankes Platin — ein bestimmtes Oxydations-Reduktionspotential erteilt. Die elektromotorische Betätigung entspricht dem Vorgang

$$C_6H_4(OH)_2 + 2 \oplus \rightleftarrows C_6H_4O_2 + 2\,H^{\cdot}$$

analog der Gaselektrode

$$H_2 + 2 \oplus \rightleftarrows 2\,H^{\cdot}.$$

In beiden Fällen hängt das Elektrodenpotential in gleicher Weise von $[H^{\cdot}]$ ab, ausserdem aber bei der Gaselektrode vom Druck des Wasserstoffs, bei der Chinhydronelektrode vom Verhältnis der molaren Konzentrationen [Hydrochinon] : [Chinon]. Sind diese beiden Konzentrationen, wie bei der Anwendung von Chinhydron, gleich, so ist der entsprechende Wasserstoffdruck bereits äusserst niedrig (Biilmann berechnet ihn zu $10^{-24{\cdot}4}$ Atm. bei 18°), das Potential also viel edler als das der Gaselektrode. Schaltet man beide Elektroden gegeneinander, z. B. in der Kette

$$(Pt) \mid C_6H_4O_2,\ C_6H_4(OH)_2,\ HCl \mid HCl,\ H_2 \mid (Pt),$$

so bildet die Chinhydronelektrode den positiven Pol und die EK ist unabhängig von der Konzentration der Wasserstoffionen, weil die Konzentrationsfunktion für beide Pole die gleiche ist; die EK der Kette muss also bei jedem beliebig sauren Elektrolyten die gleiche sein, vorausgesetzt, dass durch die elektrolytischen Vorgänge das Konzentrationsverhältnis von Chinon zu Hydrochinon nicht merklich geändert wird. Diese Forderung wurde von Biilmann bestätigt. Danach kann die Chinhydronelektrode genau wie die Wasserstoffelektrode zur Messung von Wasserstoffionenkonzentrationen benutzt werden, wenn man ein für allemal die EK der obigen Kette bestimmt hat.

Die Löslichkeit des Chinhydrons ist so gering, dass die Lösung an keiner der beiden Komponenten Chinon und Hydrochinon gesättigt ist. Nach den Untersuchungen von S. P. L. Sörensen[1]) und seinen Mitarbeitern wird aber durch die Gegenwart von Neutralsalzen die Aktivität des schwerer löslichen Chinons weniger stark beeinflusst als die des Hydrochinons (aussalzende Wirkung). Deshalb ändert sich durch Salzzusatz das Verhältnis der aktiven Massen beider Oxydationsstufen so, dass die Elektrode unedler wird, und zwar um so mehr, je höher die Konzentration des Neutralsalzes ist. Den daraus entstehenden „Salz-

[1]) Compt. rend. Trav. Lab. Carlsberg **14**, Nr. 14 (1921).

fehler" beseitigt Sörensen dadurch, dass er die Lösung ausser an Chinhydron auch an einer der beiden Komponenten sättigt. Dadurch wird die Aktivität der beiden als Bodenkörper vorhandenen und damit auch die des dritten, mit ihnen im Gleichgewicht stehenden Stoffes konstant. So erhält Sörensen salzfehlerfreie Elektroden, deren Potential im Vergleich zur Gaselektrode natürlich ein anderes ist als das der reinen Chinhydronelektrode. Bei unseren eigenen Messungen jedoch war der Salzgehalt der Lösungen so gering ($<$ 0·06 norm.), dass von der Verwendung der salzfehlerfreien Elektrode Abstand genommen werden konnte.

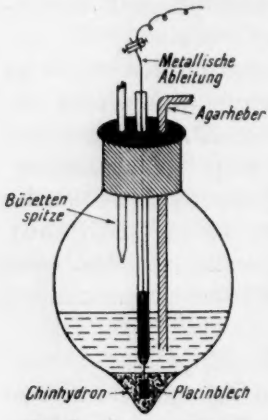


Fig. 3. Titrationsgefäss für die Chinhydron-Elektrode.

Das Chinhydron ändert durch seine Auflösung weder das Volumen noch die Acidität der Lösung in merklichem Masse, so dass die gefundene Wasserstoffionenkonzentration ohne Fehler als die der nicht mit Chinhydron versetzten Lösung angesprochen werden kann. Das Präparat stammte von Kahlbaum und wurde zum Teil aus Wasser umkristallisiert. In der Wirkung aber unterschied sich das so gereinigte Präparat nicht von dem ungereinigten.

Bei den Versuchen erwies es sich als zweckmässig, das Chinhydron in geringen Mengen anzuwenden; jedoch musste das eintauchende Platinblech in inniger Berührung mit dem Bodenkörper sein, damit das Potential sich rasch einstellte und konstant blieb. Daher wurde als Titriergefäss ein weithalsiger Glaskolben von 150 ccm Inhalt verwendet, an dessen unterster Stelle eine Vertiefung angeblasen war, in der sich das ungelöste Chinhydron absetzen konnte. Fig. 3 veranschaulicht das Gefäss. In die Vertiefung tauchte ein in eine Glasröhre eingeschmolzenes blankes Platinblech von etwa 0·5 qcm einseitiger Oberfläche, das durch in der Röhre enthaltenes Quecksilber im Kontakt mit einem Eisendraht stand, der seinerseits eine Klemmschraube trug. Der Glaskolben war durch einen dreifach durchbohrten Korkstopfen verschlossen. Die mittelste Durchbohrung diente zum Festhalten der Elektrodenröhre, durch die beiden anderen führten die Tropfspitze der Titrierbürette und ein Glasheber zur Herstellung der leitenden Verbindung mit der Ableitungselektrode. Der Glasheber war nach dem Vorgange von L. Michaelis[1]) mit gelatinierter *KCl*-Lösung gefüllt, zu

[1]) „Die elektrometrische Titration" in Abderhaldens Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. III, Teil A, Heft 3, S. 523, Berlin-Wien 1922.

deren Herstellung 3 g Agar in 50 ccm Wasser aufgelöst und mit gesättigter *KCl*-Lösung auf 100 ccm aufgefüllt wurden. Nach jeder Messung wurde die Füllung an dem in die Säurelösung tauchenden Ende entfernt und durch die vorrätige reine, erwärmte *KCl*-Agar-Lösung erneuert, damit nicht etwa hineindiffundierte Säurelösung bei neuen Messungen die EK änderte. Zur Ausschaltung des Flüssigkeitspotentials zwischen der Versuchslösung und der als Gegenelektrode dienenden Kalomelelektrode wurde zunächst nach Bjerrum[1]) abwechselnd gesättigte und halbgesättigte *KCl*-Lösung als Zwischenflüssigkeit verwendet. Da aber bei den kleinen hier in Betracht kommenden Wasserstoffionenkonzentrationen und entsprechend kleinen Diffusionspotentialen ein Unterschied bei Verwendung der gesättigten und halbgesättigten *KCl*-Lösung nicht zu beobachten war, wurden die eigentlichen Titrationen nur mit gesättigter *KCl*-Lösung als Zwischenlösung vorgenommen. In diese tauchte der Heber der Kalomelelektrode, und zwar wurde die von L. Michaelis vorgeschlagene Elektrode mit gesättigter *KCl*-Lösung benutzt, die durch ihren kleineren Widerstand genauere Ablesungen gestattete als die Dezinormalkalomelelektrode. Die ganze Kette wurde wegen der Temperaturempfindlichkeit der Elektroden in einen Wasserthermostaten gesenkt, der mit Gasheizung, Chlorcalciumregulator und Rührvorrichtung mit Motorantrieb versehen war und bei allen Messungen die Temperatur von $20° \pm 0{\cdot}02°$ innehielt. Die EK der Kette wurde nach dem Kompensationsverfahren von Dubois-Reymond gemessen. Verwendet wurde als Stromquelle ein Bleiakkumulator, als Vergleichsmass ein internationales Weston-Element, das vorher von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg geeicht worden war, als Messdraht eine Walzenbrücke von 1000 mm Länge, als Nullinstrument ein Lippmannsches Kapillarelektrometer Ostwaldscher Form mit Mikroskopablesung und Beleuchtung durch ein 4 Volt-Glühlämpchen. Da die zu messende EK während der Titration immer kleiner wird und schliesslich das Zeichen wechselt, so wurden die Messungen so vorgenommen, dass die Kette mit Hilfe eines Kommutators einmal hinter ein zweites, mit dem ersten verglichenes Normalelement, dann gegen dieses geschaltet wurde, so dass sowohl die Summe wie die Differenz der elektromotorischen Kräfte von Kette und Normalelement gemessen wurden. Aus der halben Differenz der dabei erhaltenen Brückenzahlen ergab sich die Brückenzahl für die Kette allein.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 58 (1911).

Zunächst wurde die EK einer Kette aus der Chinhydronelektrode in 0·01 norm.-*HCl* gegen die Wasserstoffgaselektrode in derselben Lösung bei 20° gemessen. Es ergaben sich folgende Brückenablesungen:

$$N_1\text{: } 484{\cdot}8; \quad N_2 + B\text{: } 818{\cdot}5; \quad N_2 - B\text{: } 150{\cdot}9,$$

wobei N_1, N_2 die Normalelemente, B die Kette bezeichnen. Daraus berechnet sich die Brückenablesung für die Kette allein zu 333·8 und, da das geeichte Normalelement N_1 eine EK von 1·0186 Volt hatte, die EK der Kette zu $E = \frac{10186 \cdot 333{\cdot}8}{484{\cdot}8} = 702{\cdot}2$ Millivolt. Aus dem Barometerstand von 754 mm *Hg* bei 18° (751·7 mm bei 0°) ergibt sich unter Berücksichtigung der Wasserdampftension (17·4 mm *Hg* bei 20°) der Partialdruck des Wasserstoffs in der Gaselektrode zu 734·3 mm *Hg*. Zur Umrechnung des Potentials auf Wasserstoff von 760 mm Druck gibt die Formel von Nernst:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_0}{p} = +0{\cdot}4 \text{ Millivolt.}$$

Demnach wäre die EK der Kette Chinhydron gegen Wasserstoff von normalem Druck bei 20°

$$E_{Ch-H_2} = 702{\cdot}6 \text{ Millivolt.}$$

Biilmann hatte bei 18°: $E_{Ch-H_2} = 704{\cdot}4$ Millivolt [1]) und bei 25°: $E_{Ch-H_2} = 699{\cdot}0$ Millivolt gefunden; der daraus folgende Temperaturkoeffizient — 0·77 Millivolt würde für 20° den Wert 702·9 Millivolt ergeben. Damit stimmt also der durch die eigenen Messungen gefundene Wert gut überein. Weitere Messungen der Chinhydronelektrode gegen die Wasserstoffgaselektrode in verdünnten Lösungen von Essigsäure und *Na*-Acetat und in anderen verdünnten Puffergemischen bestätigten in allen Fällen den Wert Biilmanns. Deshalb ist für die folgenden Berechnungen davon auszugehen, dass bei 20° in jeder beliebigen $H^{\cdot}$-Lösung die Chinhydronelektrode ein um 702·9 Millivolt edleres Potential annimmt als die Normalwasserstoffelektrode.

Zur Berechnung des Einzelpotentials der Elektrode, das ja von der zu bestimmenden Wasserstoffionenkonzentration abhängt, ist nun noch die Kenntnis des Einzelpotentials der benutzten Gegenelektrode, der „gesättigten Kalomelelektrode" erforderlich.

L. Michaelis hatte für die EK der aus einer Dezinormalkalomelelektrode und einer gesättigten Kalomelelektrode zusammengesetzten Kette bei 20° den Wert 88·7 Millivolt angegeben (337·5—248·8)[2]). Für die gleiche Kette berechnet sich aus Messungen von Fales und Mudge[3]) bei 25° 91·8 Millivolt, eine Zahl, die aber kein grösseres Zutrauen verdient, weil die Autoren einen negativen Temperaturkoeffizienten fanden, wäh-

[1]) Veibel in Biilmanns Laboratorium den mit unseren Messungen noch besser stimmenden Wert 704·0 Millivolt.

[2]) L. Michaelis, „Die Wasserstoffionenkonzentration". 1. Aufl. S. 157. Berlin 1914.

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2434 (1920).

rend sich sowohl thermochemisch wie nach den Messungen von Michaelis ein positiver Temperaturkoeffizient ergibt. Eigene Messungen der gleichen Kette

$$Hg \mid HgCl,\ KCl_{ges.} \mid KCl_{ges.} \mid KCl_{0\cdot1\ norm.},\ HgCl \mid Hg$$

ergaben bei 20° nach mehrtägigem Temperaturgleichgewicht 88·7—88·5—88·4—88·3—88·3—88·4 in guter Übereinstimmung mit Michaelis; dessen Wert 88·7 Millivolt für 20° wurde daher den nachfolgenden Rechnungen zugrunde gelegt.

Für das Einzelpotential der Dezinormalkalomelelektrode gegen den Wasserstoffnullpunkt wird im allgemeinen mit dem von der Temperatur nur sehr wenig abhängigen Wert von + 337.0 Millivolt gerechnet[1]; nach Soerensen[2] wird bei 18° etwas genauer 337·7 Millivolt zugrunde gelegt. Dabei ist als Nullpunkt der Zählung das Potential angenommen, das eine von Wasserstoff vom Partialdruck 760·0 mm umspülte Platinelektrode in einer Lösung von der Wasserstoffionenkonzentration 1 Mol/Liter annimmt. Nach den neueren Anschauungen von Bjerrum, Brönsted u. a. misst man jedoch auf elektrometrischem Wege nicht die räumliche Konzentration, sondern die „Aktivität" der Ionen, die in nicht zu verdünnten Lösungen hinter der Konzentration merklich zurückbleibt. Es ist deshalb richtiger, für die Definition des Nullpunktes der Potentialzählung eine Lösung zu wählen, in der die Wasserstoffionen die Aktivität 1 haben. Dementsprechend sind die Rechnungen, die zu den ε_h-Werten geführt haben, zu revidieren, indem man statt der früher zur Umrechnung benutzten „Dissoziationsgrade" die „Aktivitätskoeffizienten" einsetzt, die mit der Konzentration der Elektrolyten multipliziert deren Aktivität ergeben.

Durch eine Neuberechnung des Einzelpotentials der Dezinormalkalomelelektrode auf dieser Grundlage hat E. Schreiner[3] für 18° gefunden im Mittel

$$\varepsilon_h = + 334{\cdot}8 \text{ Millivolt},$$

bezogen auf den neuen Nullpunkt.

Nach den thermochemischen Rechnungen von Fr. Auerbach[4] ist dieses Potential praktisch unabhängig von der Temperatur; also gilt es auch für die Temperatur von 20°. Da bei dieser Temperatur die gesättigte Kalomelelektrode um 88·7 Millivolt unedler ist, so ergibt sich deren Einzelpotential zu

$$\varepsilon_h = 334{\cdot}8 - 88{\cdot}7 = + 246{\cdot}1 \text{ Millivolt}.$$

Die tatsächlich gemessene EK zwischen der Chinhydron- und der gesättigten Kalomelelektrode ist die Differenz der beiden Elektrodenpotentiale

$$E_{Ch-Hg} = \varepsilon_{Ch} - \varepsilon_{Hg}.$$

---

[1] Vgl. Fr. Auerbach, Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 13 (1912).
[2] Biochem. Zeitschr. **21**, 131 (1909).
[3] Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **115**, 181 (1921).
[4] Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 13 (1912).

Dabei ist, wenn man das gesuchte Potential der Wasserstoffgaselektrode in der gleichen Säurelösung mit ε_{H_2} bezeichnet,

$$\varepsilon_{Ch} = \varepsilon_{H_2} + 702{\cdot}9 \text{ Millivolt},$$

also

$$E_{Ch-Hg} = \varepsilon_{H_2} + 702{\cdot}9 - 246{\cdot}1 \text{ Millivolt}$$

oder

$$\varepsilon_{H_2} = E_{Ch-Hg} - 456{\cdot}8 \text{ Millivolt}.$$

Durch Verminderung der zwischen der Chinhydronelektrode und der gesättigten Kalomelelektrode gemessenen EK um 456·8 Millivolt erhält man also das Potential der Wasserstoffgaselektrode in der Versuchslösung.

Aus dieser lässt sich mit Hilfe der für 20° gültigen Formel von Nernst der Wasserstoffexponent $p_h = -\log a_h = -\frac{\varepsilon}{58{\cdot}1}$ und damit die Wasserstoffionenaktivität a_h, oder, da nur mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet wurde, wo man den Aktivitätskoeffizienten gleich 1 setzen kann, die Wasserstoffionenkonzentration h berechnen.

Messverfahren.

Für die Messungen wurde ein bestimmtes Volumen der Säure, meist 10 ccm, mittels einer geeichten Pipette in das Titriergefäss gefüllt, etwa 0·1 g Chinhydron hinzugefügt und die Lösung leicht geschüttelt, aber möglichst ohne sie mit den oberen Teilen der Gefässwand in Berührung zu bringen. Dann wurde der Agarheber frisch gefüllt, die Platinelektrode kurz geglüht und beides nach dem Abkühlen in das im Thermostaten befindliche Titriergefäss gesenkt. Die gesättigte Kalomelelektrode mit dem die gesättigte KCl-Lösung enthaltenden Bechergläschen befand sich ständig in dem Thermostaten, damit sich in der Elektrode keine Konzentrationsänderungen einstellten. Wenn angenommen werden konnte, dass die Kette im thermischen Gleichgewicht mit dem Wasser des Thermostaten war, begann die Messung. Bei der Titration wurden zu Beginn der Messung in der Regel je etwa 0·5 ccm, gegen das Ende hin und in der Nähe von charakteristischen Punkten nur einzelne Tropfen der Lauge zugesetzt; nach jedem Zusatz wurde das Gefäss leicht mit der Hand geschüttelt und dann das Potential gemessen. Beim Zutropfen der Lauge war mit Sorgfalt darauf zu achten, dass nicht einzelne Tropfen an die obere Gefässwand oder an die durch die Mitte abwärts führenden Glasröhren gelangten.

Das Potential stellte sich immer sehr rasch ein und blieb konstant. Gegen das Ende der Titration, etwa von $p_h = 6$ an, blieb das Poten-

tial im allgemeinen nicht mehr konstant, weil sich die saure Natur des Hydrochinons auswirkte[1]), jedoch konnte der Äquivalenzpunkt immer genau bestimmt werden; immerhin sind die aus diesen Punkten ermittelten p_h-Werte zur Berechnung von Dissoziationskonstanten und Einzelkonzentrationen nicht mehr gut brauchbar.

Die Säurelösungen wurden kurz vor der Titration frisch hergestellt, weil nach längerem Stehen, besonders bei Milchsäure und Äpfelsäure, leicht eine Verunreinigung und beginnende Zersetzung durch Bakterien eintrat. Die zur Titration verwendete Natronlauge — aus metallischem Natrium hergestellt — war auf Grund der Einstellung mit kristallisierter Bernsteinsäure gegen Phenolphthalein 0·1244 norm. Die Bürette war am oberen Ende durch ein Natronkalkrohr gegen den Einfluss der Kohlensäure der Luft geschützt.

Um den Gang einer Messung zu veranschaulichen, ist die erste Messungsreihe — Benzoesäure — mit allen Ablesungen und den daraus errechneten Werten angeführt.

Elektrometrische Titration reiner Säuren und Berechnung der Dissoziationskonstanten.

I. Einbasische Säuren.

Benzoesäure.

Das Präparat stammte von Kahlbaum und hinterliess beim Verglühen keine Asche.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Benzosäure lässt sich eine 0·1 norm. Lösung nicht herstellen. Deshalb wurde die feste Säure bei Zimmertemperatur mit destilliertem Wasser geschüttelt und abfiltriert. Je 50 ccm der so gewonnenen Lösung verbrauchten heiss mit 0·1244 norm. Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert 8·49 — 8·52 — 8·50, im Durchschnitt 8·50 ccm, entsprechend $c = 0{\cdot}02114$ Mol/Liter.

Auch für die elektrometrische Titration wurden 50 ccm der Lösung benutzt. Die Messungen sind in Tabelle 1 ausführlich wiedergegeben. Von einer Zeichnung der Titrationskurve, deren Typus genau mit den in Fig. 1 nach theoretischen Rechnungen dargestellten übereinstimmt, konnte hier und bei den übrigen einbasischen Säuren abgesehen werden. Der Verlauf der Kurve ergibt sich aus dem Gang des Differenzenquotienten $\Delta\varepsilon/\Delta x$. Sie steigt am Anfang kurz an, wird dann flacher und steigt schliesslich sehr steil an, am steilsten dort, wo der Differenzenquotient ein Maximum aufweist, also zwischen $x = 8{\cdot}42$ und $x = 8{\cdot}63$. Da $\Delta\varepsilon/\Delta x$ vor dem beobachteten Höchstwert rascher an-

[1]) Vgl. V. K. Lamer und T. R. Parsons, Proc. Soc. exper. Biolog. a. Med. **20**, 239 (1923) und Journ. of biol. Chemistry **57**, 613 (1923).

Tabelle 1.

Titration von Benzoesäure.

c = analytische Konzentration der Säure in Mol/Liter,
v_0 = Anfangsvolumen der zu titrierenden Lösung in Litern ($v_0 \cdot 10^3$ in ccm),
n = Normalität der Natronlauge,
x = zugesetzte Natronlauge in Litern ($x \cdot 10^3$ in ccm),
t = Versuchstemperatur,
N_1 = Brückenzahl für die EK des geeichten Normalelements,
N_2 = Brückenzahl für die EK des zweiten Normalelements,
B = errechnete Brückenzahl für die EK der Kette $Pt—Hg$,
E = elektromotorische Kraft der Kette $Pt—Hg$,
$\varepsilon_h = E - 456{\cdot}8$ = Einzelpotential $Pt \mid$ Lösung,
$p_h = \frac{-\varepsilon}{58{\cdot}1}$ = Wasserstoffexponent der Lösung.

$t = 20°$; $c = 0{\cdot}02114$ Mol/Liter; $v_0 \cdot 10^3 = 50$ ccm; $n = 0{\cdot}1244$.

$x \cdot 10^3$ ccm	N_1	$N_2 + B$	$N_2 - B$	B	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$
0·00	485·3	622·1	347·8	137·2	287·9	168·9	2·91	
1·07	486·1	610·4	362·0	124·2	260·3	196·5	3·38	26
2·46	486·6	599·8	373·3	113·3	237·2	219·6	3·78	16
4·77	486·7	585·6	387·0	99·3	207·8	249·0	4·29	13
6·73	486·8	572·3	400·8	85·8	179·5	277·3	4·77	15
7·48	487·0	564·9	408·3	78·3	163·8	293·0	5·04	24
7·82	487·0	559·4	414·4	72·5	151·6	305·2	5·25	36
8·33	487·1	538·4	434·9	51·8	108·3	348·5	6·00	85
8·42	487·1	526·8	447·3	39·8	83·2	373·6	6·43	279
8·63	487·1	483·1	492·9	− 4·9	− 10·2	467·0	8·04	445
8·67	487·7	477·6	497·1	− 9·8	− 20·4	477·2	8·21	255
8·71	487·7	476·0	499·5	−11·8	− 24·7	481·5	8·28	107
9·82	487·7	444·3	530·6	−43·2	− 90·2	547·0	9·41	59
11·86	487·7	429·4	545·6	−58·1	−121·4	578·2	9·95	15

wächst als dahinter, liegt das wirkliche Maximum näher an 8·42 als an 8·63, entsprechend der Titration gegen Phenolphthalein $x_a = 8{\cdot}50$. Für die halbe Neutralisation ist $\frac{1}{2} x_a = 4{\cdot}25$. In dieser Gegend verläuft die Kurve, wie die geringen Änderungen von $\Delta\varepsilon/\Delta x$ zeigen, sehr wenig gekrümmt. Zur Interpolation am Punkte $x = 4{\cdot}25$ kann man daher ohne grossen Fehler die Kurve zwischen $x = 2{\cdot}46$ und $x = 4{\cdot}77$ als geradlinig annehmen uud erhält für den Punkt der halben Neutralisation $p_h = 4{\cdot}17$. Da hier nach Gleichung (1b) annähernd $h = K$ sein soll, ergibt sich für die Dissoziationskonstante der Benzoesäure

$$K = 6{\cdot}62 \cdot 10^{-5}.$$

Genauer erhält man den Wert aus mehreren Punkten der Kurve nach Gleichung (9). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Der Mittelwert ist

$$K = 6{\cdot}5 \cdot 10^{-5} \text{ bei } 20°.$$

W. Ostwald[1]) hatte aus der Leitfähigkeit bei 25° $K = 6{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$ gefunden, N. Dhar und A. K. Datta[2]) durch Wettbewerb mit Kohlensäure weniger genau $6{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$ bei 25°.

Tabelle 2.

Berechnung der Dissoziationskonstante K der Benzoesäure.

Äquivalenzpunkt bei $x_a = 8{\cdot}50$.

$x \cdot 10^3$	p_h	$K \cdot 10^5$	$x \cdot 10^3$	p_h	$K \cdot 10^5$
1·07	3·38	6·00	6·73	4·77	6·46
2·46	3·78	6·76	7·48	5·04	6·69
4·77	4·29	6·56	7·82	5·25	6·47

Mittel: $K = 6{\cdot}49^{-5}$.

Ameisensäure.

Beim Versuch der Titration von Ameisensäure blieben die Potentiale nicht konstant und die Lösung nahm eine braune Färbung an. Dies deutete auf eine Änderung der Konzentrationen des gelösten Chinons und Hydrochinons infolge der reduzierenden Wirkung der Ameisensäure. Diese ist also, bisher als einzige Säure, zur Titration mit der Chinhydronelektrode nicht geeignet. Die gleichen Erscheinungen zeigten sich bei der Titration von gewöhnlicher Laboratoriumsessigsäure, die ja regelmässig, soweit sie aus Holzessig hergestellt ist, noch wesentliche Beimengungen von Ameisensäure enthält. Als reine Essigsäure zur Titration benutzt wurde, blieben die Potentiale konstant.

Essigsäure.

Zur Darstellung reiner, von Ameisensäure freier Essigsäure wurde Natriumacetat puriss. von Kahlbaum mit verdünnter Phosphorsäure destilliert.

Von dem zehnfach verdünnten Destillat verbrauchten bei der Titration gegen Phenolphthalein je 10 ccm 8·25 — 8·23 — 8·23, im Mittel 8·24 ccm 0·1244 norm. *NaOH*, was einer Normalität von $c = 0{\cdot}1025$ entspricht.

Tabelle 3 enthält die Ergebnisse der elektrometrischen Titration in abgekürzter Form. Aus den Änderungen von $\Delta\varepsilon/\Delta x$ ersieht man, dass die Titrationskurve recht steil ansteigt, dann flacher wird, dann wiederum sehr steil ansteigt. Bei $x = 8{\cdot}24$ erreicht der Differenzenquotient sein Maximum, also ist hier der Äquivalenzpunkt $x = x_a$ erreicht. Bei $x = 4{\cdot}12$ ist die Säure halb neutralisiert. Durch die gleiche Rechnung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 170 (1889).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 407 (1913).

Tabelle 3.

Titration von Essigsäure.

Bezeichnungen wie bei Tabelle 1.

$t = 20°$; $c = 0.1025$; $v_0 = 10 \cdot 10^{-3}$; $n = 0.1244$.

$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$	$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$
0·00	288·8	168·0	2·89		6·50	150·0	306·8	5·28	
				85					16
0·51	245·1	211·7	3·64		7·00	139·8	317·0	5·45	
				32					20
1·02	229·0	227·8	3·92		7·50	124·9	331·9	5·71	
				24					30
1·52	217·4	239·4	4·12		7·80	109·5	347·3	5·98	
				17					51
2·00	209·1	247·7	4·26		8·00	94·8	362·0	6·23	
				14					74
2·53	201·6	255·2	4·39		8·14	63·0	393·8	6·78	
				13					227
3·01	195·6	261·2	4·50		8·18	39·1	417·7	7·19	
				12					598
3·54	189·1	267·7	4·61		8·21	16·9	437·9	7·54	
				12					672
4·00	183·6	273·2	4·70		8·24	− 10·6	467·4	8·04	
				13					985
4·50	177·3	279·5	4·81		8·27	− 31·7	488·5	8·41	
				11					703
5·00	171·8	285·0	4·91		8·30	− 46·1	502·9	8·66	
				14					481
6·01	157·9	298·9	5·14		8·50	− 93·3	550·1	9·47	
									236

wie bei der Benzoesäure findet man für diesen Punkt $p_h = 4.729$ und die Dissoziationskonstante

$$K = h = 1.87 \cdot 10^{-5}.$$

Bei Anwendung von Gleichung (9) auf diejenigen Punkte, für die die bei der Ableitung der Gleichung gemachten Vernachlässigungen berechtigt sind, erhält man, wie Tabelle 4 zeigt, im Mittel

$$K = 1.86 \cdot 10^{-5} \text{ bei } 20°.$$

Tabelle 4.

Berechnung der Dissoziationskonstante K der Essigsäure.

Äquivalenzpunkt bei $x_a = 8.24$.

$x \cdot 10^3$	p_h	$K \cdot 10^5$	$x \cdot 10^3$	p_h	$K \cdot 10^5$	$x \cdot 10^3$	p_h	$K \cdot 10^5$
1·02	3·92	1·70	3·01	4·50	1·84	5·00	4·91	1·92
1·51	4·12	1·73	3·54	4·61	1·86	6·01	5·14	1·94
2·00	4·26	1·75	4·00	4·70	1·87	6·50	5·28	1·96
2·53	4·39	1·80	4·50	4·81	1·86	7·00	5·45	1·98
						7·50	5·71	1·97

Mittel: $K = 1.86 \cdot 10^{-5}$.

H. Lunden [1]) fand durch Leitfähigkeitsmessungen bei 25° $K = 1.86 \cdot 10^{-5}$, A. A. Noyes, Y. Kato und R. B. Sosman [2]) bei 18° nach derselben Methode $1.83 \cdot 10^{-5}$, Dhar und Datta durch Wettbewerb mit Kohlensäure bei 25° weniger genau $1.95 \cdot 10^{-5}$.

[1]) Journ. Chim. Phys. **5**, 145 (1907).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 1 (1910).

Milchsäure.

Zunächst wurde 60%ige Milchsäure (Kahlbaum) auf etwa 0·1 Mol/Liter verdünnt und der Gehalt durch gewöhnliche Titration gegen Phenolphthalein geprüft. Während die elektrometrische Messung der reinen Lösung glatt verlief, traten bei späteren Messungen im Gemisch mit den zweibasischen Oxysäuren Störungen auf, deren Ursache in dem Andydrid- und Laktongehalt der Milchsäurelösung vermutet wurde. Deshalb wurde zur Darstellung anhydridfreier Milchsäure die Lösung mit einem Überschuss von Barytlauge gekocht, das Barium genau mit Schwefelsäure ausgefällt und abfiltriert. Spuren von Bariumsulfat, die trotz mehrmaligem Filtrieren durch ein doppeltes gehärtetes Filter hindurchgingen und sich erst nach Tagen absetzten, wirkten nicht störend. Die angeführten Messungen wurden mit der so hergestellten Lösung vorgenommen, die heiss gegen Phenolphthalein titriert eine Konzentration von 0·1277 Mol/Liter zeigte.

Tabelle 5 gibt die elektrometrische Titration der reinen Lösung wieder. Die Änderungen von $\Delta\varepsilon/\Delta x$ zeigen an, dass die Kurve wieder typisch für eine einbasische Säure ist. Das Maximum des Differenzenquotienten liegt bei $x_a = 10{\cdot}26$. Die Kurve steigt am Anfang nicht so steil an und verläuft im ganzen viel flacher als die der Essigsäure; jenes ist eine Folge der grösseren Dissoziationskonstante, dieses liegt an der höheren Konzentration. Für den Punkt der halben Neutralisation, $x = 5{\cdot}13$, findet man die Acidität durch lineare Interpolation zwischen $x = 5{\cdot}00$ und $x = 5{\cdot}51$ zu $p_h = 3{\cdot}87$, woraus sich ergibt

$$h = K = 1{\cdot}36 \cdot 10^{-4}.$$

Tabelle 5.

Titration von Milchsäure.

$t = 20°$; $c = 0{\cdot}1277$; $v_0 = 10 \cdot 10^{-3}$; $n = 0{\cdot}1244$.

$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$	$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$
0·00	298·5	158·3	2·72	21	7·00	212·8	244·0	4·20	11
0·99	278·0	178·8	3·08	14	7·49	206·7	250·1	4·31	12
2·00	263·5	193·3	3·33	12	8·00	199·5	257·3	4·43	16
2·50	257·6	199·2	3·43	12	8·50	190·9	265·9	4·58	17
3·01	251·5	205·3	3·54	8	9·02	178·4	278·4	4·79	25
3·50	247·5	209·3	3·61	9	9·50	160·4	296·4	5·10	36
4·00	242·9	213·9	3·69	10	9·81	139·1	317·7	5·47	70
4·53	237·6	219·2	3·78	9	9·99	115·4	341·4	5·88	132
5·00	233·3	223·5	3·85	10	10·16	39·3	417·5	7·18	449
5·51	228·3	228·5	3·94	12	10·19	23·3	433·5	7·46	533
6·00	222·3	234·5	4·04	8	10·22	8·5	448·3	7·72	493
6·52	218·3	238·5	4·10		10·26	−8·2	465·0	8·00	557

Genauer findet man nach Gleichung (9) die in Tabelle 6 zusammengestellten Werte für die Dissoziationskonstante K, im Mittel

$$K = 1{\cdot}33 \cdot 10^{-4} \text{ bei } 20°.$$

W. Ostwald[1]) hatte aus Leitfähigkeitsmessungen bei 25° $K = 1{\cdot}38 \cdot 10^{-4}$ gefunden.

Tabelle 6.

Berechnung der Dissoziationskonstante K der Milchsäure. Äquivalenzpunkt bei $x_a = 10{\cdot}26$.

$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$K \cdot 10^4$	$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$K \cdot 10^4$
3·01	3·54	1·22	6·00	4·04	1·30
3·50	3·61	1·29	6·52	4·10	1·37
4·00	3·69	1·33	7·00	4·20	1·36
4·53	3·78	1·33	7·49	4·31	1·34
5·00	3·85	1·35	8·00	4·43	1·32
5·51	3·94	1·35	8·50	4·58	1·28

Mittel: $K = 1{\cdot}33 \cdot 10^{-4}$.

Es zeigt sich also, dass die für einbasische Säuren aus der elektrometrischen Titration berechneten Werte für die Dissoziationskonstanten den in der Literatur angegebenen, auf ganz anderen Wegen gefundenen sehr nahe kommen.

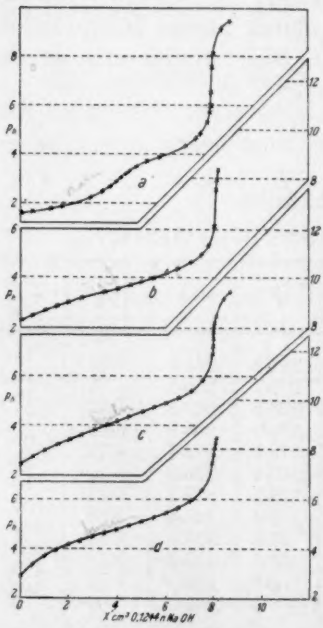


Fig. 4 (vgl. Tabelle 7, 9, 11).
Gemessene elektrometrische Titrationskurven zweibasischsr Säuren. *a* Oxalsäure; *b* Weinsäure; *c* Äpfelsäure; *d* Bernsteinsäure.

II. Zweibasische Säuren.

Oxalsäure.

Das Präparat „Oxalsäure puriss. cryst." stammte von Kahlbaum. 0·6302 g wurden in destilliertem Wasser gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt. Gegen Phenolphthalein als Indikator verbrauchte die heisse Lösung 8·03 — 8·04 — 8·04 ccm 0·1244 norm. *NaOH*, sie war also genau 0·1 norm.

Die Ergebnisse der elektrometrischen Titration sind in Fig. 4a wiedergegeben. Die Kurve zeigt — als einzige unter den Kurven der verwendeten zweibasischen Säuren — deutlich den zweimaligen steilen Anstieg entsprechend der Absättigung der beiden Basizitäten[2]), ein Zeichen, dass die beiden Dissoziationskonstanten der Oxalsäure weit auseinanderliegen. Nach

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 241 (1889).

[2]) J. M. Kolthoff, Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas **42**, 186 (1923), hat die Aufbiegung in der Titrationskurve der Oxalsäure offenbar irrig gedeutet.

E. E. Chandler[1]) ist in der Tat bei 25° $K_1 : K_2 = 930$, nach C. Drucker[2]) $K_1 = 5{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$, also $K_1 : K_2 = 825$.

Die Berechnung der Werte dieser Konstanten aus der elektrometrischen Titration führt jedoch nicht zu brauchbaren Ergebnissen, weil Oxalsäure eine zu starke Säure ist (für einen grossen Teil der Titration ist p_h unter oder nahe bei 2), um die bei der Ableitung der Gleichungen (10a), (10b) vorgenommenen Vernachlässigungen zu gestatten.

Weinsäure.

0·7535 g „Weinsäure puriss." (Kahlbaum) wurden in destilliertem Wasser gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt. Die Lösung war also 0·1005 norm. oder $c = 0{\cdot}05025$.

Die elektrometrischen Messungen finden sich in Tabelle 7. Die Kurve verläuft, wie Fig. 4b zeigt, am Anfang in einer leichten Krümmung, wird in der Mitte geradlinig und steigt am Ende steil an. Von einem steileren Anstieg bei der Absättigung der ersten Basizität ist im Gegensatz zu Oxalsäure keine Spur zu merken. $\Delta\varepsilon/\Delta x$ erreicht sein Maximum bei $x_a = 8{\cdot}09$, $p_h = 7{\cdot}52$.

Tabelle 7.

Titration von Weinsäure.

$t = 20°$; $c = 0{\cdot}0503$; $v_0 = 10 \cdot 10^{-3}$; $n = 0{\cdot}1244$.

$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$	$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$
0·00	326·9	129·9	2·24		5·50	223·2	233·6	4·02	18
0·51	315·6	141·2	2·43	22	6·00	213·5	243·3	4·19	19
1·00	304·1	152·7	2·63	23	6·50	203·1	253·7	4·37	21
1·50	293·1	163·7	2·82	22	7·00	189·6	267·2	4·60	27
2·00	284·2	172·6	2·97	20	7·50	170·8	286·0	4·92	38
2·50	275·5	181·3	3·12	17	7·80	148·4	308·4	5·31	75
3·00	266·6	190·2	3·27	18	8·00	105·5	351·3	6·05	215
3·50	258·0	198·8	3·42	17	8·09	19·7	437·1	7·52	953
4·00	249·3	207·5	3·57	17	8·12	— 7·2	464·0	7·99	897
4·50	241·0	215·8	3·71	17	8·19	—31·3	487·1	8·38	330
5·00	232·4	224·4	3·86						

Nach der Theorie (S. 74) soll bei $x = 4{\cdot}05$, der halben Neutralisation $h^2 = K_1 \cdot K_2$ sein. Interpoliert man linear zwischen $x = 4{\cdot}00$ und $x = 4{\cdot}50$, so findet man für $x = 4{\cdot}05$:

$$p_h = 3{\cdot}585, \quad h^2 = K_1 K_2 = 6{\cdot}76 \cdot 10^{-6}.$$

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 694 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 416 (1920).

Zur Berechnung der beiden Dissoziationskonstanten nach den Gleichungen (10a) und (10b) braucht man zwei Punkte der Kurve, die nicht nahe beieinander liegen dürfen. Für eine Anzahl darnach ausgewählter Paare der gemessenen Punkte ist die Rechnung in Tabelle 8 durchgeführt. Das Mittel aus allen Werten ergibt:

$$K_1 = 8{\cdot}96 \cdot 10^{-4},\quad K_2 = 7{\cdot}46 \cdot 10^{-5}.$$

Tabelle 8.

Berechnung der Dissoziationskonstanten K_1 und K_2 der Weinsäure.

Äquivalenzpunkt bei $x_a = 8{\cdot}09$.

$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$K_1 \cdot 10^4$	$K_2 \cdot 10^5$	$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$K_1 \cdot 10^4$	$K_2 \cdot 10^5$
3·50	3·42	9·18	7·24	4·00	3·57	9·12	7·38
6·00	4·19			6·00	4·19		
3·50	3·42	9·11	7·46	4·00	3·57	9·03	7·45
6·50	4·37			6·50	4·37		
4·00	3·57	8·77	7·69	4·00	3·57	9·29	7·26
5·00	3·86			7·00	4·60		
4·00	3·57	8·25	7·53				
5·50	4·02						

Mittel: $K_1 = 8{\cdot}96 \cdot 10^{-4}$
$K_2 = 7{\cdot}46 \cdot 10^{-5}$.

Lässt man die aus den Kombinationen $x_1 = 4{\cdot}00$, $x_2 = 5{\cdot}00$ und $x_1 = 4{\cdot}00$, $x_2 = 5{\cdot}50$ gefundenen Werte weg, weil sie vielleicht schon zu nahe beieinander liegen, so erhält man die nur wenig abweichenden Werte $K_1 = 9{\cdot}13 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 7{\cdot}33 \cdot 10^{-5}$. Für das Produkt der beiden Konstanten, $K_1 K_2$, erhält man im ersten Fall $6{\cdot}68 \cdot 10^{-8}$, im zweiten $6{\cdot}69 \cdot 10^{-8}$, was mit dem aus dem Punkte der halben Neutralisation berechneten nahe übereinstimmt.

In der Literatur findet man für die Dissoziationskonstanten der Weinsäure die Werte $K_1 = 9{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ bei 25° [W. Ostwald[1]), P. Walden[2]) aus Leitfähigkeitsmessungen], $1{\cdot}17 \cdot 10^{-3}$ [C. Drucker[3]) nach verschiedenen Verfahren]; $K_2 = 5{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$ [W. A. Smith[4]) aus Inversions-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 369 (1899).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 433 (1891).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 382 (1920).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 260 (1898).

messungen], $4.5 \cdot 10^{-5}$ [R. Wegscheider[1]), berechnet aus den vorliegenden Leitfähigkeitsmessungen], $3.4 \cdot 10^{-5}$ [H. N. Mc Coy[2]) aus Verteilungsmessungen], $6.9 \cdot 10^{-5}$ bei 25° [A. K. Datta und N. Dhar[3]) aus dem Wettbewerb mit Kohlensäure], $3.0 \cdot 10^{-5}$ und $3.6 \cdot 10^{-5}$ [Th. Paul[4]) aus Messungen der Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers], $2.9 \cdot 10^{-5}$ [C. Drucker[5]) aus Leitfähigkeits-, Gefrierpunkts- und elektrometrischen Messungen]; E. Larsson[6]) berechnet aus Potentialmessungen mit der Chinhydronelektrode unter Berücksichtigung der Ionenaktivität $K_2 = 4.1 \cdot 10^{-5}$ bei 18°.

Die Werte sind also schwankend. Den weiteren Rechnungen sind die eigenen, auf elektrometrischem Wege gefundenen Werte, und zwar das Mittel aus allen Werten in Tabelle 8, also

$$K_1 = 8.96 \cdot 10^{-4}, \quad K_2 = 7.46 \cdot 10^{-5},$$

zugrunde gelegt. Die beiden Konstanten stehen darnach nur im Verhältnis 12 : 1, so dass der Typus der theoretisch berechneten Kurven *c* in Fig. 2 (S. 77) zu erwarten war, wie nun die Messung und deren graphische Wiedergabe in Fig. 4, Kurve *b* (S. 108) bestätigt.

Tabelle 9.

Titration von Äpfelsäure.

$t = 20°$; $c = 0.04981$; $v_0 = 10 \cdot 10^{-3}$; $n = 0.1244$.

$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$	$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$
0.00	317.6	139.2	2.40		6.00	172.6	284.2	4.89	
				34					22
0.52	299.7	157.1	2.70		6.50	160.8	296.0	5.09	
				31					24
1.00	284.8	172.0	2.96		7.00	146.6	310.2	5.34	
				25					28
1.50	272.2	184.6	3.18		7.30	135.5	321.3	5.53	
				23					37
2.00	260.6	196.2	3.38		7.50	125.3	331.5	5.70	
				21					51
2.50	250.1	206.7	3.56		7.70	109.1	347.7	5.98	
				22					81
2.99	239.5	217.3	3.74		7.90	72.2	384.6	6.62	
				22					185
3.50	228.1	228.7	3.94		7.99	31.9	424.9	7.31	
				23					448
4.00	216.8	240.0	4.13		8.02	2.5	454.3	7.82	
				23					980
4.50	205.5	251.3	4.33		8.06	−14.8	471.6	8.11	
				22					432
5.00	194.5	262.3	4.51		8.31	−62.7	519.5	8.94	
				22					192
5.50	183.5	273.3	4.69						

[1]) Monatsh. f. Chemie **23**, 635 (1902).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 694 (1908).

[3]) Journ. Chem. Soc. **107**, 824 (1915).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 552 (1915) und **23**, 70 Fussnote (1917); später nimmt Paul an $K_2 = 2.7 \cdot 10^{-5}$.

[5]) Zeitschr f. physik. Chemie **96**, 382 (1920).

[6]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **125**, 281 (1922).

Äpfelsäure.

Die benutzte Lösung von „Äpfelsäure pur." (Kahlbaum) war nahezu 0·1 norm. Die elektrometrischen Messungen sind in Tabelle 9 wiedergegeben, in Fig. 4, Kurve *c* (S. 108) die Ergebnisse graphisch dargestellt. Das Maximum von $\Delta\varepsilon/\Delta x$ liegt bei $x_a = 8{\cdot}02$, entsprechend $c = 0{\cdot}9977$. Bei $x = 4{\cdot}01$ ist die Säure halb neutralisiert. An diesem Punkt ist $p_h = 4{\cdot}134$, d. h.

$$h^2 = K_1 K_2 = 5{\cdot}40 \cdot 10^{-9}.$$

Die Benutzung von Gleichung (10a) und (10b) liefert aus zehn Punktepaaren für die beiden Dissoziationskonstanten die in Tabelle 10 zusammengestellten Werte. Als Mittel aus sämtlichen, nur sehr wenig voneinander abweichenden Werten ergibt sich

$$K_1 = 3{\cdot}86 \cdot 10^{-4},\ K_2 = 1{\cdot}39 \cdot 10^{-5},\ K_1 K_2 = 5{\cdot}36 \cdot 10^{-9}.$$

Nach Ostwald und Walden ist $K_1 = 4 \cdot 10^{-4}$ bei 25°, bestimmt aus Leitfähigkeitsmessungen. Für K_2 findet Smith durch Zuckerinversion $8{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$, Wegscheider berechnet $7{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$, Larsson aus Potentialmessungen mit Berücksichtigung der Ionenaktivität bei 18° den Wert $7{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$, Datta und Dhar ermitteln aus dem Wettbewerb mit CO_2 bei 25° $K_2 = 9 \cdot 10^{-6}$. Auch für die Konstanten der Äpfelsäure schwanken also die Angaben in der Literatur. Für die folgenden Rechnungen sind die eigenen Werte benutzt worden.

Tabelle 10.

Berechnung der Dissoziationskonstanten K_1 und K_2 der Äpfelsäure.

Äquivalenzpunkt bei $x_a = 8{\cdot}02$.

$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$K_1 \cdot 10^4$	$K_2 \cdot 10^5$	$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$K_1 \cdot 10^4$	$K_2 \cdot 10^5$
2·99	3·74	3·87	1·40	3·50	3·94	3·83	1·40
4·50	4·33			4·50	4·33		
2·99	3·74	3·86	1·40	3·50	3·94	3·83	1·41
5·00	4·51			5·00	4·51		
2·99	3·74	3·87	1·34	3·50	3·94	3·85	1·39
5·50	4·69			5·50	4·69		
2·99	3·74	3·87	1·39	3·50	3·94	3·85	1·39
6·00	4·89			6·00	4·89		
2·99	3·74	3·87	1·39	3·50	3·94	3·85	1·39
6·50	5·09			6·50	5·09		

Mittel: $K_1 = 3{\cdot}86 \cdot 10^{-4}$
$K_2 = 1{\cdot}39 \cdot 10^{-5}$.

K_2 verhält sich zu K_1 wie 1 : 28. Demnach sollte theoretisch (vgl. S. 77) schon eine kleine Unebenheit der Kurve in der Gegend der halben Neutralisation zu erwarten sein; diese fällt aber, wie die Fig. 4c zeigt, noch innerhalb der Fehlergrenzen.

Bernsteinsäure.

Die benutzte Lösung von „Bernsteinsäure puriss." (Kahlbaum) war 0·0988 norm. Tabelle 11 gibt die elektrometrischen Messungen wieder; die graphische Darstellung zeigt Fig. 4d. Das Maximum von $\Delta\varepsilon/\Delta x$ liegt bei $x_a = 7{\cdot}94$. Im Vergleich zu den Titrationskurven der Wein- und Äpfelsäure steigt die der schwächeren Bernsteinsäure am Anfang steiler an, um sich dann wie bei jenen Säuren nahezu geradlinig fortzusetzen. Der Punkt bei $x = 3{\cdot}00$ fällt etwas aus der Kurve heraus, was auf einen Fehler in der Potentialmessung deutet, und ist daher für die Berechnung der Dissoziationskonstanten nicht benutzt worden. Die Säure ist bei $x = 3{\cdot}97$ halb neutralisiert; dort ist

$$p_h = 4{\cdot}774, \quad h^2 = K_1 K_2 = 2{\cdot}83 \cdot 10^{-10}.$$

Tabelle 11.

Titration von Bernsteinsäure.

$t = 20°$; $c = 0{\cdot}04938$; $v_0 = 10 \cdot 10^{-3}$; $n = 0{\cdot}1244$.

$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$	$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$
0·00	292·0	164·8	2·84		5·50	149·2	307·6	5·29	19
0·50	260·5	196·3	3·38	63	6·00	138·7	318·1	5·47	21
0·99	243·4	213·4	3·67	34	6·52	126·4	330·4	5·69	24
1·50	229·3	227·5	3·92	28	7·01	111·1	345·7	5·95	31
2·00	218·5	238·3	4·10	22	7·50	87·9	368·9	6·35	45
2·48	207·6	249·2	4·29	22	7·89	25·1	431·7	7·43	161
3·00	198·7	258·1	4·44	18	7·92	6·7	450·1	7·75	613
3·49	188·6	268·2	4·62	20	7·94	− 12·8	469·6	8·08	975
4·00	178·8	278·0	4·78	20	8·00	− 25·1	481·9	8·29	205
4·50	168·9	287·9	4·96	20	8·03	− 35·6	492·4	8·48	350
5·00	158·8	298·0	5·13						

Für eine grössere Reihe von Punktepaaren sind nach Gleichung (10a) und (10b) K_1 und K_2 berechnet und die Werte in Tabelle 12 zusammengestellt worden. Im Gesamtmittel ergibt sich

$$K_1 = 6{\cdot}86 \cdot 10^{-5}, \quad K_2 = 3{\cdot}97 \cdot 10^{-6}, \quad K_1 K_2 = 2{\cdot}72 \cdot 10^{-10}.$$

Nach Leitfähigkeitsmessungen haben bei 25° Ostwald, G. F. White und H. C. Jones[1]) $K_1 = 6{\cdot}55 \cdot 10^{-5}$ gefunden; für K_2 berechnet

[1]) Amer. Chem. Journ. **44**, 197 (1910).

A. A. Noyes[1]) aus Trevors[2]) Inversionsversuchen $2{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$, denselben Wert Smith, aus Verteilungsversuchen Mc Coy $4{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$, Chandler[3]) $2{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$, derselbe aus Leitfähigkeitsmessungen $2{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$, Datta und Dhar aus dem Wettbewerb mit CO_2 bei 25° $2{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$; Larsson gibt an $K_2 = 2{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$ bei 18°.

Tabelle 12.

Berechnung der Dissoziationskonstanten K_1 und K_2 der Bernsteinsäure.

Äquivalenzpunkt bei $x_a = 7{\cdot}94$.

$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$K_1 \cdot 10^5$	$K_2 \cdot 10^6$	$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$K_1 \cdot 10^5$	$K_2 \cdot 10^6$	$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$K_1 \cdot 10^5$	$K_2 \cdot 10^6$
2·00	4·10	6·97	3·81	2·48	4·29	6·59	4·14	3·49	4·62	6·83	4·05
4·50	4·96			4·50	4·96			4·50	4·96		
2·00	4·10	6·99	4·00	2·48	4·29	6·65	4·01	3·49	4·62	6·98	3·95
5·00	5·13			5·00	5·13			5·00	5·13		
2·00	4·10	6·98	4·02	2·48	4·29	6·64	4·06	3·49	4·62	6·89	4·03
5·50	5·29			5·50	5·29			5·50	5·29		
2·00	4·10	6·97	4·00	2·48	4·29	6·64	4·03	3·49	4·62	6·91	4·01
6·00	5·47			6·00	5·47			6·00	5·47		
2·00	4·10	6·98	3·97	2·48	4·29	6·66	3·99	3·49	4·62	6·95	3·97
6·52	5·69			6·52	5·69			6·52	5·69		
2·00	4·10	7·02	3·80	2·48	4·29	6·73	3·81	3·49	4·62	7·13	3·80
7·01	5·95			7·01	5·95			7·01	5·95		

Mittel: $K_1 = 6{\cdot}86 \cdot 10^{-5}$

$K_2 = 3{\cdot}97 \cdot 10^{-6}$

Nach den auch im folgenden benutzten eigenen Werten verhält sich K_2 zu K_1 wie 1 zu 17; das ist nahezu die Grenze, bis zu der eine völlig glatte Kurve zu erwarten ist. Demgemäss entspricht die in Fig. 4*d* (S. 108) wiedergegebene Kurve dem berechneten Typus *b* in Fig. 2 (S. 77).

Für die untersuchten zweibasischen Säuren zeigt sich auch die im theoretischen Teil abgeleitete Beziehung erfüllt, dass in der Mitte der Kurve die Steigung symbat zu dem Verhältnis der beiden Dissoziationskonstanten wächst (S. 78); entsprechend dem abnehmenden Wert von K_1/K_2 ist die Reihenfolge dieser Steigung: Oxalsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure. Die Steigung ist in allen Fällen grösser als bei einbasischen Säuren gleicher Normalität.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 495 (1893).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 321 (1892).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 713 (1908).

III. Dreibasische Säuren.

Von dreibasischen Säuren wurde nur die praktisch wichtige Citronensäure untersucht. Das Präparat war als „Citronensäure puriss. cryst." von Kahlbaum bezogen. Für die Messungen wurde eine Lösung verwendet, deren Normalität 0·0912 war. Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13.

Titration von Citronensäure.

$t = 20°$; $c = 0{\cdot}03040$; $v_0 = 10 \cdot 10^{-3}$; $n = 0{\cdot}1244$.

$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$	$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$
0·00	320·0	136·8	2·35		5·99	118·0	338·8	5·83	
				34					34
0·52	302·1	154·7	2·66		6·48	99·5	357·3	6·15	
				34					38
1·01	285·4	171·4	2·95		6·98	71·5	385·3	6·63	
				33					56
1·50	269·1	187·7	3·23		7·20	47·9	408·9	7·04	
				28					107
2·00	254·9	201·9	3·47		7·31	25·0	431·8	7·43	
				41					208
2·50	234·2	222·6	3·83		7·33	16·6	440·2	7·58	
				33					402
3·01	216·2	240·6	4·14		7·36	6·4	450·4	7·74	
				32					340
3·51	200·2	256·6	4·42		7·40	− 4·7	461·5	7·94	
				31					278
4·00	185·1	271·7	4·68		7·43	− 14·0	470·8	8·10	
				32					310
4·50	169·1	287·7	4·95		7·46	− 22·4	479·2	8·25	
				35					280
5·02	150·8	306·0	5·27		7·49	− 29·1	485·9	8·36	
				34					223
5·50	134·6	322·2	5·55						

Aus den Änderungen von $\Delta\varepsilon/\Delta x$ geht hervor, dass die Kurve von Anfang an nahezu geradlinig ohne merkbare Biegungen aufsteigt; auch der Anstieg beim Äquivalenzpunkt $x_a = 7{\cdot}33$ ist nicht gross. Bei $x = 4{\cdot}89$ ist die Säure zu zwei Dritteln neutralisiert. Für diesen Punkt ergibt sich durch Interpolation $p_h = 5{\cdot}188$ und nach S. 79

$$h^2 = K_2 K_3 = 4{\cdot}21 \cdot 10^{-11}.$$

Zur Berechnung von K_2 und K_3 dienten die Gleichungen (11a) und (11b). Daraus ergeben sich die in Tabelle 14 zusammengestellten Werte, im Gesamtmittel

$$K_2 = 2{\cdot}53 \cdot 10^{-5}, \quad K_3 = 1{\cdot}51 \cdot 10^{-6}, \quad K_2 K_3 = 3{\cdot}82 \cdot 10^{-11}.$$

Die Übereinstimmung zwischen den beiden Werten für das Produkt ist nicht so gut wie in den analogen Fällen bei den zweibasischen Säuren. Zudem weist K_2 einen Gang auf. Die Mittelwerte wurden aber durch weitere Messungen an neuen Lösungen bestätigt. Zur Errechnung von K_1 wurde die auf S. 79 gefundene Beziehung

$$h^2 = K_1 K_2 \frac{2 K_3 + h}{h}$$

Tabelle 14.

Berechnung der Dissoziationskonstanten K_2 und K_3 der Citronensäure.

Äquivalenzpunkt bei $x_a = 7.33$.

$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$K_2 \cdot 10^5$	$K_3 \cdot 10^6$	$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$K_2 \cdot 10^5$	$K_3 \cdot 10^6$
3·01	4·14	2·09	1·49	3·51	4·42	2·70	1·41
5·99	5·83			6·48	6·15		
3·01	4·14	2·09	1·49	3·51	4·42	2·70	1·38
6·48	6·15			6·98	6·63		
3·01	4·14	2·10	1·52	4·00	4·68	2·95	1·99
6·98	6·63			6·48	6·15		
3·51	4·42	2·70	1·42	4·00	4·68	2·95	1·42
5·99	5·83			6·98	6·63		

Mittel: $K_2 = 2.53 \cdot 10^{-5}$
$K_3 = 1.51 \cdot 10^{-6}$

benutzt, die für den Punkt gilt, wo die Säure zu einem Drittel neutralisiert ist, also für $x = 2.44$. An diesem Punkte ist $p_h = 3.788$. Setzt man die gefundenen Werte für K_2, K_3 und h ein, so erhält man

$$K_1 = 1.03 \cdot 10^{-3}.$$

Aus Leitfähigkeitsmessungen bei 25° hatten P. Walden[1]) $K_1 = 8.2 \cdot 10^{-4}$, J. Walker[2]) $K_1 = 8.0 \cdot 10^{-4}$, aus dem ersten Teil der Titrationskurve J. E. Enklaar[3]) $K_1 = 7.7 \cdot 10^{-4}$, ferner W. A. Smith[4]) durch Messung der Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker $K_2 = 3.2 \cdot 10^{-5}$, $K_3 = 7 \cdot 10^{-7}$ gefunden. Der letzte Wert ist wesentlich kleiner als der elektrometrisch gefundene, der aber wohl grösseres Zutrauen verdient[5]).

Jedenfalls erscheint es zweckmässig, für die Anwendung der elektrometrischen Titration zu Konzentrationsbestimmungen diejenigen Werte für die Dissoziationskonstanten zu benutzen, die auf dem gleichen Wege

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 563 (1892).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 319 (1889).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 617 (1912).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 257 (1898).
[5]) Anmerkung bei der Korrektur: A. B. Hastings und D. D. van Slyke [Journ. of biol. Chemistry **53**, 269 (1922)] berechneten neuerdings (vgl. Fussnote 1, S. 66) auf etwas umständlichem Wege durch ein Näherungsverfahren $K_1 = 8.3 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 4.1 \cdot 10^{-5}$, $K_3 = 3.2 \cdot 10^{-6}$.

gefunden worden sind. Sie seien nach den obigen Messungen und Rechnungen hier nochmals zusammengestellt.

Dissoziationskonstanten organischer Säuren bei 20°
aus der elektrometrischen Titration berechnet.

	K_1	K_2	K_3
Benzoesäure	$6{\cdot}49 \cdot 10^{-5}$		
Essigsäure	$1{\cdot}86 \cdot 10^{-5}$		
Milchsäure	$1{\cdot}33 \cdot 10^{-4}$		
Weinsäure	$8{\cdot}96 \cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}46 \cdot 10^{-5}$	
Äpfelsäure	$3{\cdot}86 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}39 \cdot 10^{-5}$	
Bernsteinsäure	$6{\cdot}86 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}97 \cdot 10^{-6}$	
Citronensäure	$1{\cdot}03 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}53 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}51 \cdot 10^{-6}$

Elektrometrische Titration von Säurepaaren. Berechnung der Einzelkonzentrationen.

Bei den folgenden Messungen wurden stets zunächst die Lösungen der einzelnen Säuren und daraus ein Gemisch von bekannter Konzentration der Komponenten hergestellt; eine Probe der Mischung wurde zur Nachprüfung heiss gegen Phenolphthalein titriert. Aus den Messungsergebnissen wurden nach den im theoretischen Teil abgeleiteten Gleichungen die molaren Einzelkonzentrationen der beiden Säuren, c_1 und c_2, berechnet. Mit Rücksicht auf die oben ausführlich behandelte Empfindlichkeit dieses Rechenverfahrens gegen Messungsfehler mussten die für die Rechnung zu benutzenden Punkte sorgfältig ausgewählt werden. Vor allem wurden solche Punkte vermieden, für die $p_h < 3$, weil dabei die bei der Ableitung der Formeln vorgenommenen Vernachlässigungen nicht erlaubt sind, oder solche, für die $p_h > 6$, weil in diesem Gebiet die Genauigkeit der Chinhydronelektrode infolge der sauren Natur des Hydrochinons nicht mehr sehr gross ist. Innerhalb des zulässigen Aciditätsbereiches, p_h zwischen 3 und 6, wurden für jeden gemessenen Punkt nicht nur die Konzentrationen, sondern auch — nach den abgeleiteten Gleichungen — die Fehlerfaktoren berechnet, mit denen der relative Messungsfehler von $[H^{\cdot}]$ sich bei der Berechnung von c_1 oder c_2 multipliziert. Nur diejenigen Punkte, die die kleinsten Fehlerfaktoren aufwiesen, wurden zur Bildung der Mittelwerte von c_1 und c_2 herangezogen. Die erhaltenen Ergebnisse rechtfertigen dieses Verfahren. Es genügt natürlich, stets nur eine der beiden Einzelkonzentrationen des Säuregemisches auf diesem Wege zu be-

rechnen, da die andere sich dann aus der dem Äquivalenzpunkt x_a entsprechenden Gesamtacidität ergibt. In den folgenden Tabellen sind aber zwecks Bestätigung der Gleichungen regelmässig c_1 und c_2 nach den Formeln berechnet.

Milchsäure und Essigsäure.

10 ccm Milchsäure (anhydridfrei) verbrauchten gegen Phenolphthalein 8·69 ccm 0·1244 norm. *NaOH*, entsprechend $c = 0{\cdot}1081$.

10 ccm Essigsäure verbrauchten gegen Phenolphthalein 7·49 ccm 0·1244 norm. *NaOH*, entsprechend $c = 0{\cdot}0932$.

Von beiden Lösungen wurden je 10 ccm gemischt und von dem Gemisch 10 ccm elektrometrisch titriert. Die Messungsergebnisse enthält Tabelle 15.

Tabelle 15.

Titration von Milchsäure (c_1) und Essigsäure (c_2) im Gemisch. $t = 20°$; c_1 (Milchsäure) $= 5{\cdot}41 \cdot 10^{-2}$; c_2 (Essigsäure) $= 4{\cdot}66 \cdot 10^{-2}$; $v_0 = 10 \cdot 10^{-3}$; $n = 0{\cdot}1244$.

$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$	$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$
0·00	302·6	154·2	2·65		7·60	126·9	329·9	5·68	41
0·51	284·4	172·4	2·97	36	7·83	105·5	351·3	6·05	93
1·00	268·9	187·9	3·23	32	7·95	85·1	371·7	6·40	170
2·03	244·1	212·7	3·66	24	7·99	75·0	381·8	6·57	253
3·05	225·5	231·3	3·98	18	8·01	61·8	395·0	6·80	660
3·78	212·8	244·0	4·20	17	8·04	39·5	417·3	7·18	743
4·04	208·9	247·9	4·27	15	8·08	6·5	450.3	7·75	825
4·24	206·5	250·3	4·31	12	8·12	−14·8	471·6	8·11	710
5·02	192·6	264·2	4·55	18	8.50	−76·9	533·7	9·19	163
6·03	175·2	281·6	4·85	17	9·02	−101·1	557·9	9·60	46
7·02	150·7	306·1	5·27	25	10·03	−124·1	580·9	10·00	23

Die Kurve gleicht, wie Fig. 5*a* (S. 122) zeigt, der Titrationskurve einer einzelnen einbasischen Säure und besitzt ausser dem Äquivalenzpunkt keine charakteristischen Punkte. Wendet man zur Berechnung der Konzentrationen die Formeln der Gleichung (16a) und (16b) und zur Bestimmung der Fehlerfaktoren die Gleichung (17) an, so erhält man die Werte in Tabelle 16.

Der Fehlerfaktor F_h für die Berechnung von c_1 ist am Anfang und am Ende der Kurve grösser als 1, d. h. ein Fehler in der Bestimmung von h ergibt einen vergrösserten Fehler von c_1 und damit auch von c_2. Wählt man zur Mittelbildung nur die umrahmten Werte mit einem $F_h < 1$, so ist die Abweichung von den angewandten Konzentrationen bei c_1 kleiner als 1%, bei c_2 1·5%. Nimmt man das Mittel aller berechneten Werte, so erhält man die noch besser stimmenden Konzentrationen

$$c_1 = 5{\cdot}41 \cdot 10^{-2}, \quad c_2 = 4{\cdot}63 \cdot 10^{-2}.$$

Tabelle 16.

Berechnung der Einzelkonzentrationen im Gemisch von Milchsäure (c_1) und Essigsäure (c_2).
F_h Fehlerfaktor bei der Berechnung von c_1 aus h.
Äquivalenzpunkt bei $x_a = 8{\cdot}08$.

$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$c_1 \cdot 10^2$	$c_2 \cdot 10^2$	F_h
1·00	3·23	6·03	4·02	1·11
2·03	3·66	5·78	4·27	0·96
3·05	3·98	5·45	4·40	0·86
3·78	4·20	5·35	4·73	0·83
4·04	4·27	5·39	4·66	0·81
4·24	4·31	5·47	4·58	0·79
5·02	4·55	5·28	4·79	0·84
6·03	4·85	5·36	4·69	0·90
7·02	5·27	5·06	4·99	1·13
7·60	5·68	4·91	5·13	1·60

Mittel der umrahmten Werte: $c_1 = 5{\cdot}44 \cdot 10^{-2}$; $c_2 = 4{\cdot}59 \cdot 10^{-2}$
Angewandte Konzentrationen: $c_1 = 5{\cdot}41 \cdot 10^{-2}$; $c_2 = 4{\cdot}66 \cdot 10^{-2}$
Abweichung: 0·55 % 1·5 %

Demnach ist das Verfahren genügend genau, um Essigsäure neben Milchsäure quantitativ zu bestimmen, wenn ein Gemisch der reinen Säuren vorliegt.

Weinsäure und Essigsäure.

10 ccm 0·0958 norm. Essigsäure wurden mit 10 ccm 0·1020 norm. Weinsäure gemischt und von dem Gemisch 10 ccm elektrometrisch titriert. Die Messungsergebnisse sind in Tabelle 17 enthalten.

Tabelle 17.

Titration von Essigsäure (c_1) und Weinsäure (c_2) im Gemisch.
$t = 20°$; c_1 (Essigsäure) $= 4{\cdot}79 \cdot 10^{-2}$; c_2 (Weinsäure) $= 2{\cdot}55 \cdot 10^{-2}$;
$v_0 = 10 \cdot 10^{-3}$; $n = 0{\cdot}1244$.

$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$	$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$
0·00	318·9	137·9	2·37		5·50	185·7	271·1	4·67	16
0·51	301·3	155·5	2·68	35	6·00	175·3	281·5	4·85	21
1·01	284·2	172·6	2·97	34	6·51	163·1	293·7	5·05	24
1·49	270·2	186·6	3·21	29	7·00	148·9	307·9	5·30	29
2·00	255·0	201·8	3·47	30	7·52	123·6	333·2	5·73	49
2·50	242·3	214·5	3·69	25	7·81	85·3	371·5	6·39	132
3·00	231·4	225·4	3·88	22	7·90	39·3	417·5	7·18	511
3·52	220·7	236·1	4·06	21	7·96	0·2	456·6	7·86	652
3·99	212·0	244·8	4·21	18	7·99	— 13·2	470·0	8·09	447
4·49	203·0	253·8	4·37	18	8·02	— 25·5	482·3	8·30	410
5·01	193·5	263·3	4·53	18	8·06	— 32·7	489·5	8·42	180

Zur Berechnung der Konzentrationen ist Gleichung (18a) und (18b) und zu der der Fehlerfaktoren Gleichung (19) angewendet worden. Die Ergebnisse findet man in Tabelle 18.

Tabelle 18.

Berechnung der Einzelkonzentrationen im Gemisch von Essigsäure (c_1) und Weinsäure (c_2).

$F_h = \alpha + \beta - \gamma$ = Fehlerfaktor bei der Berechnung von c_1 aus h.

Äquivalenzpunkt bei $x_a = 7.96$.

$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$c_1 \cdot 10^2$	$c_2 \cdot 10^2$	α	β	γ	F_h
2.00	3.47	4.97	2.46	0.948	— 0.812	0.712	— 0.576
2.50	3.69	4.95	2.48	0.918	— 0.881	0.599	— 0.562
3.00	3.88	4.87	2.52	0.877	— 0.971	0.493	— 0.587
3.52	4.06	4.84	2.53	0.823	— 1.056	0.388	— 0.621
3.99	4.21	4.77	2.56	0.767	— 1.122	0.310	— 0.665
4.49	4.37	4.74	2.58	0.697	— 1.177	0.239	— 0.719
5.01	4.53	4.73	2.58	0.612	— 1.216	0.177	— 0.781
5.50	4.67	4.54	2.69	0.537	— 1.261	0.109	— 0.833
6.00	4.85	4.61	2.65	0.434	— 1.273	0.095	— 0.934
6.51	5.05	4.75	2.62	0.321	— 1.275	0.061	— 1.015
7.00	5.30	4.87	2.52	0.213	— 1.276	0.036	— 1.100

Mittel der umrahmten Werte: $c_1 = 4.78 \cdot 10^{-2}$; $c_2 = 2.55 \cdot 10^{-2}$

Angewandte Konzentrationen: $c_1 = 4.79 \cdot 10^{-2}$; $c_2 = 2.55 \cdot 10^{-2}$

Abweichung: 0.2 % 0 %

Nimmt man das Mittel aus allen Werten, so erhält man

elektrometrisch . . . . . $c_1 = 4.79 \cdot 10^{-2}$, $c_2 = 2.56 \cdot 10^{-2}$,

nach der Zusammensetzung . $c_1 = 4.79 \cdot 10^{-2}$, $c_2 = 2.55 \cdot 10^{-2}$,

also sehr genau die berechneten Werte. Wählt man nur die c-Werte aus, für die die Fehlerfaktoren kleiner als 1 sind, so ergeben sich nahezu identische Zahlen.

Der Grund für die Brauchbarkeit aller gewählten Kurvenpunkte liegt nach dem im theoretischen Teil Angeführten darin, dass die Dissoziationskonstante der Essigsäure nicht zwischen den Dissoziationskonstanten der Weinsäure liegt. Dies ist anders in dem folgenden System.

Weinsäure und Milchsäure.

Es wurden je 10 ccm von 0.2553 norm. Milchsäure (anhydridfrei), 0.08233 norm. Weinsäure und destilliertem Wasser gemischt. 10 ccm des Gemisches verbrauchten heiss gegen Phenolphthalein titriert 8.95 ccm 0.1244 norm. *NaOH* Lauge. Daraus berechnet sich

$c_1 = 1.37 \cdot 10^{-2}$ für Weinsäure, $c_2 = 8.51 \cdot 10^{-2}$ für Milchsäure.

Die Messungsergebnisse enthält Tabelle 19.

Tabelle 19.

Titration von Weinsäure und Milchsäure im Gemisch.

$t = 20°$; c_1 (Weinsäure) $= 1{\cdot}37 \cdot 10^{-2}$; c_2 (Milchsäure) $= 8{\cdot}51 \cdot 10^{-2}$; $v_0 = 10 \cdot 10^{-3}$; $n = 0{\cdot}1244$.

$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$	$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$
0·00	308·9	147·9	2·55		6·51	210·0	246·8	4·25	
				25					13
1·00	284·4	172·4	2·97		7·01	201·9	254·9	4·39	
				17					16
2·00	267·0	189·8	3·27		7·50	190·7	266·1	4·58	
				14					22
3·00	253·1	203·7	3·51		8·00	178·2	278·6	4·80	
				12					25
3·50	247·2	209·6	3·61		8·51	152·9	303·9	5·23	
				11					51
4·00	241·5	215·3	3·71		8·90	53·3	403·5	6·94	
				13					255
4·50	235·2	221·6	3·81		8·93	22·6	434·2	7·47	
				12					1023
5·00	229·4	227·4	3·91		8·97	− 3·0	459·8	7·91	
				12					640
5·52	223·1	233·7	4·02		9·00	− 15·9	472·7	8·13	
				13					430
6·01	216·7	240·1	4·13		9·03	− 25·4	482·2	8·30	
									317

Die Kurve ist im mittleren Teile geradlinig wie bei reiner Weinsäure. Der Anstieg am Ende ist sehr steil, weil beide Säuren hohe Dissoziationskonstanten haben.

In Tabelle 20 sind die Einzelkonzentrationen nach den Gleichungen (18a) und (18b) und die Fehlerfaktoren nach Gleichung (19) berechnet. Die Fehlerfaktoren sind für sämtliche Punkte sehr gross und nehmen mit wachsendem x zu. Würde man ohne Kenntnis dieses Umstandes

Tabelle 20.

Berechnung der Einzelkonzentrationen im Gemisch von Weinsäure (c_1) und Milchsäure (c_2).

F_h Fehlerfaktor bei der Berechnung von c_2 aus h.

Äquivalenzpunkt bei $x_a = 8{\cdot}93$.

$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$c_1 \cdot 10^2$	$c_2 \cdot 10^2$	F_h
3·00	3·51	1·23	8·67	− 1·67
3·50	3·61	1·47	8·20	− 1·90
4·00	3·71	1·70	7·74	− 2·31
4·50	3·81	1·69	7·81	− 2·64
5·00	3·91	1·85	7·43	− 3·12
5·52	4·02	2·00	7·13	− 3·72
6·01	4·13	2·09	6·95	− 4·40
6·51	4·25	2·44	6·27	− 5·56
7·01	4·39	2·59	6·09	− 6·90
7·50	4·58	0·99	9·19	− 6·17

Mittel der umrahmten Werte: $c_1 = 1{\cdot}35 \cdot 10^{-2}$; $c_2 = 8{\cdot}44 \cdot 10^{-2}$

Angewandte Konzentrationen: $c_1 = 1{\cdot}37 \cdot 10^{-2}$; $c_2 = 8{\cdot}51 \cdot 10^{-2}$

Abweichung: 1·5 % 0·8 %

das Mittel aus allen Werten ziehen, so erhielte man $c_1 = 1{\cdot}81 \cdot 10^{-2}$, $c_2 = 7{\cdot}55 \cdot 10^{-2}$, also Werte, die einen Fehler von über 12% aufweisen. Wählt man dagegen nur solche Punkte, bei denen der Fehlerfaktor wenigstens kleiner als 2 ist, das sind die beiden ersten Messungen, so folgt als Mittel

elektrometrisch . . . . . $c_1 = 1{\cdot}35 \cdot 10^{-2}$, $c_2 = 8{\cdot}44 \cdot 10^{-2}$,
nach der Zusammensetzung . $c_1 = 1{\cdot}37 \cdot 10^{-2}$, $c_2 = 8{\cdot}51 \cdot 10^{-2}$,

in befriedigender Übereinstimmung mit den angewandten Konzentrationen. An diesem Beispiel zeigt sich also, welche Wichtigkeit die Berechnung der Fehlerfaktoren hat, wenn die Dissoziationskonstante der einbasischen Säure zwischen denen der zweibasischen liegt.

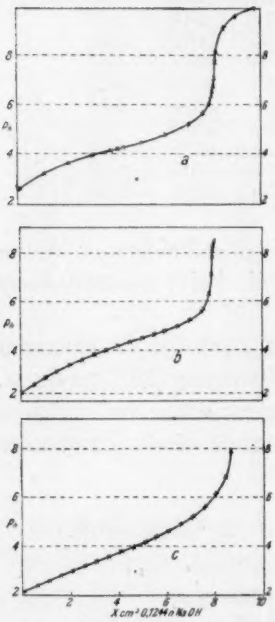


Fig. 5 (vgl. Tab. 15, 17, 31!). Titrationskurven von Gemischen organischer Säuren. *a* Milchsäure-Essigsäure; *b* Weinsäure-Essigsäure; *c* Citronensäure-Weinsäure.

Immerhin handelt es sich noch nicht um den besonders gefährlichen Fall, dass die Dissoziationskonstante der einbasischen Säure zwischen dem halben Werte der ersten und dem doppelten Werte der zweiten Dissoziationskonstante der zweibasischen Säure liegt; denn nach S. 108 ist für Milchsäure $K = 1{\cdot}33 \cdot 10^{-4}$, nach S. 110 für Weinsäure $k_1 = 8{\cdot}96 \cdot 10^{-4}$, $k_2 = 7{\cdot}46 \cdot 10^{-5}$, also wohl $K < \frac{1}{2} k_1$, aber nicht $K > 2 k_2$. Das unter allen Umständen zu vermeidende Aciditätsgebiet in der Nähe von $h = k_1 \dfrac{K - 2k_2}{k_1 - 2K}$ würde also für das Paar Milchsäure—Weinsäure erst bei negativen Werten von $[H^{\cdot}]$ liegen, ist also irreal.

Äpfelsäure und Milchsäure.

Es wurden 5 ccm 0·2893 norm. Äpfelsäure zusammen mit 10 ccm 0·2552 norm. Milchsäure mit destilliertem Wasser auf 25 ccm aufgefüllt, so dass

$c_1 = 2{\cdot}89 \cdot 10^{-2}$ für Äpfelsäure, $c_2 = 1{\cdot}02 \cdot 10^{-1}$ für Milchsäure war.

10 ccm des Gemisches verbrauchten dementsprechend bis zum Umschlag des Phenolphthaleins 12·85 ccm 0·1244 norm. *NaOH*. 10 ccm wurden elektrometrisch titriert; die erhaltenen Werte zeigt Tabelle 21.

Der Gang des Differenzenquotienten bietet das gleiche Bild wie bei dem vorhergehenden Säurepaar. In der Mitte verläuft die Kurve

wieder nahezu geradlinig. Das Maximum von $\Delta\varepsilon/\Delta x$ liegt bei $x_a = 12{\cdot}84$ (titrimetrisch bei 12·85).

Tabelle 21.

Titration von Äpfelsäure und Milchsäure im Gemisch.

$t = 20°$; c_1 (Äpfelsäure) $= 2{\cdot}89 \cdot 10^{-2}$; c_2 (Milchsäure) $= 1{\cdot}02 \cdot 10^{-1}$; $v_0 = 10 \cdot 10^{-3}$; $n = 0{\cdot}1244$.

$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$	$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$
0·00	307·9	148·9	2·56		10·03	188·9	267·9	4·61	
				21					14
1·03	286·5	170·3	2·93		11·01	171·9	284·9	4·90	
				14					17
2·00	272·2	184·6	3·18		12·00	143·6	313·2	5·39	
				11					28
3·00	261·2	195·6	3·37		12·52	109·4	347·4	5·98	
				10					61
4·01	250·9	205·9	3·54		12·70	72·3	384·5	6·62	
				8·5					206
5·00	242·5	214·3	3·69		12·78	49·8	407·0	6·96	
				9					281
6·00	233·5	223·3	3·84		12·84	6·5	450·3	7·75	
				9					722
7·01	224·0	232·8	4·01		12·87	−7·2	464·0	7·99	
				10					457
8·00	214·2	242·6	4·18		12·90	−15·2	472·0	8·12	
				11					267
9·01	202·8	254·0	4·37						

Die Berechnung der Einzelkonzentrationen und des Fehlerfaktors zeigt Tabelle 22.

Tabelle 22.

Berechnung der Einzelkonzentrationen im Gemisch von Äpfelsäure (c_1) und Milchsäure (c_2).

F_h Fehlerfaktor bei der Berechnung von c_2 aus h.

Äquivalenzpunkt bei $x_a = 12{\cdot}84$.

$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$c_1 \cdot 10^2$	$c_2 \cdot 10$	F_h
2·00	3·18	·	2·35	−0·82
3·00	3·37	·	1·96	1·03
4·01	3·54	0·40	1·52	22·91
5·00	3·69	0·86	1·43	3·03
6·00	3·84	1·49	1·30	1·46
7·01	4·01	1·99	1·20	0·78
8·00	4·18	2·23	1·15	0·36
9·01	4·37	2·46	1·11	0·08
10·03	4·61	2·66	1·07	−0·07
11·01	4·90	2·79	1·04	−0·12
12·00	5·39	3·33	0·93	0·08
12·52	5·98	4·97	0·60	1·26

Mittel der umrahmten Werte: $c_1 = 2{\cdot}81 \cdot 10^{-2}$; $c_2 = 1{\cdot}03 \cdot 10^{-1}$

Angewandte Konzentrationen: $c_1 = 2{\cdot}89 \cdot 10^{-2}$; $c_2 = 1{\cdot}02 \cdot 10^{-1}$

Abweichung: 2·8 % 1 %

Die beiden ersten Werte für c_1 sind negativ, also ohne Sinn. Das Mittel aller übrigen würde ergeben $c_1 = 2{\cdot}58 \cdot 10^{-2}$, $c_2 = 1{\cdot}32 \cdot 10^{-1}$, was mit den angewandten Konzentrationen nicht gut übereinstimmt. Die Grösse der Fehlerfaktoren zeigt aber, dass die günstigsten Punkte in der zweiten Hälfte der Kurve liegen. Nimmt man das Mittel von den Werten, deren Fehlerfaktoren kleiner sind als 0·3, so erhält man befriedigende Übereinstimmung mit den angewandten Konzentrationen.

Auch ohne Kenntnis der Fehlerfaktoren für die einzelnen Punkte kann man bei diesem Säurepaar von vornherein wenigstens angeben, welcher Aciditätsbereich für die Konzentrationsberechnung unter allen Umständen zu vermeiden ist. Denn hier liegt der Fall vor, wo $\frac{1}{2} k_1 > K > 2\, k_2$ ist, da für Milchsäure $K = 1{\cdot}33 \cdot 10^{-4}$ und für Äpfelsäure (nach S. 112) $k_1 = 3{\cdot}86 \cdot 10^{-4}$, $k_2 = 1{\cdot}39 \cdot 10^{-5}$ ist. Nach S. 91 wird der Fehlerfaktor unendlich, wenn $h = \dfrac{k_1 (K - 2\, k_2)}{k_1 - 2\, K} = 3{\cdot}38 \cdot 10^{-4}$ oder $p_h = 3{\cdot}47$ wird. In der Tat zeigt sich bei $p_h = 3{\cdot}54$ der Fehlerfaktor sehr gross ($F_h = 23$). Bei der elektrometrischen Analyse eines Gemisches von Äpfelsäure und Milchsäure wird man also den Aciditätsbereich p_h zwischen 3 und 4 gänzlich ausschalten. Das hindert aber nicht die Brauchbarkeit des Verfahrens unter Benutzung anderer Stellen der Kurve, wo — wie man sieht — die Fehlerfaktoren sogar ungewöhnlich klein werden.

Bernsteinsäure und Milchsäure.

Hier sind beide Dissoziationskonstanten der zweibasischen Säure kleiner als die der einbasischen, so dass ungewöhnlich grosse Fehlerfaktoren nirgends zu erwarten sind.

10 ccm 0·1021 norm. Milchsäure wurden zusammen mit 5 ccm 0·4540 norm. Bernsteinsäure mit destilliertem Wasser auf 25 ccm aufgefüllt, woraus sich berechnet

$c_1 = 4{\cdot}08 \cdot 10^{-2}$ für Milchsäure, $c_2 = 4{\cdot}54 \cdot 10^{-2}$ für Bernsteinsäure.

10 ccm des Gemisches verbrauchten gegen Phenolphthalein 10·56 ccm 0·1244 norm. *NaOH*. Weitere 10 ccm wurden elektrometrisch titriert. (Tabelle 23.)

Das Maximum von $\Delta \varepsilon / \Delta x$ ist nicht scharf ausgeprägt. Deshalb wurde für die Berechnung der Einzelkonzentrationen der aus der Titration gegen Phenolphthalein stammende Wert $x_a = 10{\cdot}56$ angenommen, der mit den elektrometrischen Messungen nicht in Widerspruch steht. Die Berechnung der Konzentrationen aus den Messungsergebnissen findet sich in Tabelle 24.

Tabelle 23.

Titration von Milchsäure und Bernsteinsäure im Gemisch.

$= 20°$; c_1 (Milchsäure) $= 4{\cdot}08 \cdot 10^{-2}$; c_2 (Bernsteinsäure) $= 4{\cdot}54 \cdot 10^{-2}$;
$n = 0{\cdot}1244$; $v_0 = 10 \cdot 10^{-3}$.

$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$	$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$
0·00	297·5	159·3	2·74		8·01	152·2	304·6	5·24	19
1·01	265·9	190·9	3·29	31	8·53	141·6	315·2	5·43	21
1·99	247·3	209·5	3·61	20	9·00	130·9	325·9	5·61	21
3·05	231·0	225·8	3·89	16	9·52	116·6	340·2	5·86	27
4·00	217·4	239·4	4·12	14	10·01	97·2	359·6	6·19	40
5·02	203·5	253·3	4·36	14	10·42	59·2	397·6	6·84	92
5·50	196·5	260·3	4·48	15	10·49	46·1	410·7	7·07	187
6·00	188·7	268·1	4·61	16	10·54	26·0	430·8	7·42	402
6·50	180·2	276·6	4·76	17	10·57	14·0	442·8	7·62	400
7·00	172·0	284·8	4·90	16	10·60	1·2	455·6	7·84	427
7·50	161·9	294·9	5·08	20	10·63	−11·2	467·0	8·04	380

Tabelle 24.

Berechnung der Einzelkonzentrationen im Gemisch von Milchsäure (c_1) und Bernsteinsäure (c_2).

F_h Fehlerfaktor bei der Berechnung von c_1 aus h.
Äquivalenzpunkt bei $x_a = 10{\cdot}56$.

$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$c_1 \cdot 10^2$	$c_2 \cdot 10^2$	F_h	$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$c_1 \cdot 10^2$	$c_2 \cdot 10^2$	F_h
1·99	3·61	4·29	4·43	2·28	7·00	4·90	4·20	4·47	0·49
3·05	3·89	4·38	4·38	1·85	7·50	5·08	3·97	4·58	0·54
4·00	4·12	4·26	4·86	1·48	8·01	5·24	3·94	4·59	0·61
5·02	4·36	4·30	4·43	0·82	8·53	5·43	3·90	4·62	0·75
5·50	4·48	4·26	4·43	0·88	9·00	5·61	3·83	4·66	0·94
6·00	4·61	4·23	4·46	0·71	9·52	5·86	3·80	4·70	1·19
6·50	4·76	4·14	4·50	0·59	10·01	6·19	3·62	4·76	1·57

Mittel aus den umrahmten Werten: $c_1 = 4{\cdot}09 \cdot 10^{-2}$; $c_2 = 4{\cdot}53 \cdot 10^{-2}$
Angewandte Konzentrationen: $c_1 = 4{\cdot}08 \cdot 10^{-2}$; $c_2 = 4{\cdot}54 \cdot 10^{-2}$

Abweichung: 0·2% 0·2%

Als Mittel aus allen Werten für c_1 und c_2 erhält man

$$c_1 = 4{\cdot}08 \cdot 10^{-2},\quad c_2 = 4{\cdot}56\ 10^{-2},$$

was sehr gut mit den angewandten Konzentrationen übereinstimmt. Das Mittel aus den umrahmten Werten, deren Fehlerfaktoren kleiner sind als 1, ist fast identisch damit.

Weinsäure und Äpfelsäure.

Als Beispiel für die Titration eines Gemisches zweier zweibasischer Säuren ist das System Weinsäure—Äpfelsäure gewählt worden. Diese beiden in der Natur häufig zusammen vorkommenden Säuren lassen sich auf rein chemischem Wege schwierig quantitativ nebeneinander bestimmen; ein polarimetrisches Verfahren für diesen Zweck ist kürzlich von Fr. Auerbach und D. Krüger[1]) beschrieben worden. Deshalb erschien die Anwendung der neuen elektrometrischen Analyse auf diesen Fall von besonderem praktischen Interesse, und es wurden daher mehrere Messungsreihen an Gemischen verschiedener Konzentrationen ausgeführt.

1. Weinsäure und Äpfelsäure in annähernd gleicher Konzentration.

10 ccm 0·1040 norm. Weinsäure wurden gemischt mit 10 ccm 0·0960 norm. Äpfelsäure, so dass im Gemisch c_1 (Weinsäure) $= 2{\cdot}60 \cdot 10^{-2}$, c_2 (Äpfelsäure) $= 2{\cdot}40 \cdot 10^{-2}$ war. Zur elektrometrischen Titration wurden 10 ccm verwendet (Tabelle 25).

Tabelle 25.

Titration von Weinsäure und Äpfelsäure im Gemisch.

$t = 20°$; c_1 (Weinsäure) $= 2{\cdot}60 \cdot 10^{-2}$; c_2 (Äpfelsäure) $= 2{\cdot}40 \cdot 10^{-2}$; $v_0 = 10 \cdot 10^{-3}$; $n = 0{\cdot}1244$.

$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$	$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$
0·00	321·6	135·2	2·33	27	5·50	204·5	252·3	4·34	22
0·50	308·3	148·5	2·56	26	6·00	192·9	263·9	4·54	23
1·00	295·5	161·3	2·78	24	6·50	179·8	277·0	4·77	26
1·50	283·6	173·2	2·98	20	7·00	164·8	292·0	5·03	30
2·02	273·0	183·8	3·16	19	7·50	141·4	315·4	5·43	47
2·50	263·8	193·0	3·32	19	7·80	113·8	343·0	5·90	92
3·00	254·2	202·6	3·49	19	8·00	69·1	387·7	6·67	224
3·50	244·9	211·9	3·65	19	8·03	23·9	432·9	7·45	1507
4·02	235·0	221·8	3·82	19	8·06	— 4·6	461·4	7·94	950
4·50	225·9	230·9	3·97	20	8·50	—75·4	532·2	9·16	161
5·00	215·7	241·1	4·15						

In der Mitte verläuft die Kurve geradlinig, wie es für eine zweibasische Säure, deren Dissoziationskonstanten nicht zu weit auseinander liegen, charakteristisch ist. Obwohl also die Kurve der Weinsäure durch die gleichzeitige Gegenwart der Äpfelsäure anscheinend nicht verändert ist, erlauben doch die elektrometrischen Werte die Berechnung der Einzelkonzentrationen nach Gleichung (21a) und (21b). Die Ergebnisse zeigt Tabelle 26.

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- und Genussmittel **46**, 97 und 177 (1923).

Tabelle 26.

Berechnung der Einzelkonzentrationen im Gemisch von Weinsäure (c_1) und Äpfelsäure (c_2).

F_h Fehlerfaktor bei der Berechnung von c_1 aus h.

Äquivalenzpunkt bei $x_a = 8{\cdot}03$.

$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$c_1 \cdot 10^2$	$c_2 \cdot 10^2$	F_h	$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$c_1 \cdot 10^2$	$c_2 \cdot 10^2$	F_h
2·50	3·32	2·49	2·49	2·34	5·00	4·15	2·63	2·37	1·27
3·00	3·49	2·53	2·47	1·91	5·50	4·34	2·58	2·42	1·22
3·50	3·65	2·56	2·43	1·80	6·00	4·54	2·59	2·40	1·11
4·02	3·82	2·54	2·43	1·59	6·50	4·77	2·59	2·40	1·09
4·50	3·97	2·65	2·35	1·39	7·00	5·03	2·66	2·33	1·09
					7·50	5·43	2·48	2·51	1·32

Mittel aus den umrahmten Werten: $c_1 = 2{\cdot}59 \cdot 10^{-2}$; $c_2 = 2{\cdot}41 \cdot 10^{-2}$

Angewandte Konzentrationen: $c_1 = 2{\cdot}60 \cdot 10^{-2}$; $c_2 = 2{\cdot}40 \cdot 10^{-2}$

Abweichung: 0·4% 0·4%

Das Mittel aller dieser Werte für c_1 und c_2 — $c_1 = 2{\cdot}57 \cdot 10^{-2}$ und $c_2 = 2{\cdot}42 \cdot 10^{-2}$ — weicht von den berechneten Konzentrationen nur wenig ab. Schliesst man die ersten fünf Werte wegen des grossen Fehlerfaktors aus, so ergeben die übrigen im Mittel fast genau die angewandten Konzentrationen.

2. Das Gemisch enthält Weinsäure im Überschuss.

15 ccm 0·1040 norm. Weinsäure wurden gemischt mit 5 ccm 0·0922 norm. Äpfelsäure, also ist im Gemisch c_1 (Weinsäure) $= 3{\cdot}90 \cdot 10^{-2}$, c_2 (Äpfelsäure) $= 1{\cdot}15 \cdot 10^{-2}$. Von dem Gemisch wurden 10 ccm elektrometrisch titriert (Tabelle 27).

Tabelle 27.

Titration von Weinsäure und Äpfelsäure im Gemisch.

$t = 20°$; c_1 (Weinsäure) $= 3{\cdot}90 \cdot 10^{-2}$; c_2 (Äpfelsäure) $= 1{\cdot}15 \cdot 10^{-2}$; $v_0 = 10 \cdot 10^{-3}$; $n = 0{\cdot}1244$.

$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$	$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$
0·00	325·2	131·6	2·26		5·00	225·2	231·6	3·99	18
0·50	312·7	144·1	2·48	25	5·50	215·7	241·1	4·15	19
1·02	300·5	156·3	2·69	24	6·00	204·5	252·3	4·34	22
1·50	289·6	167·2	2·88	23	6·50	192·8	264·0	4·54	23
2·00	279·9	176·9	3·04	19	7·00	178·3	278·5	4·79	29
2·51	270·7	186·1	3·20	18	7·50	155·5	301·3	5·09	46
3·00	261·4	195·4	3·36	19	7·99	78·3	378·5	6·51	154
3·51	252·6	204·2	3·51	18	8·03	53·0	403·8	6·95	632
4·00	243·3	213·5	3·67	19	8·08	20·0	436·8	7·52	660
4·49	234·4	222·4	3·83	18	8·10	−4·9	461·7	7·95	1245

Die Ergebnisse der Konzentrationsberechnung finden sich in Tabelle 28. Das Mittel aus allen Werten wäre $c_1 = 3{\cdot}91 \cdot 10^{-2}$, $c_2 = 1{\cdot}13 \cdot 10^{-2}$. Als Mittel aus den Werten, für die der Fehlerfaktor kleiner ist als 1, erhält man nahezu die gleichen Konzentrationen.

Tabelle 28.

Berechnung der Einzelkonzentrationen im Gemisch von Weinsäure (c_1) und Äpfelsäure (c_2).

F_h Fehlerfaktor bei der Berechnung von c_1 aus h.

Äquivalenzpunkt bei $x_a = 8{\cdot}10$.

$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$c_1 \cdot 10^2$	$c_2 \cdot 10^2$	F_h	$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$c_1 \cdot 10^2$	$c_2 \cdot 10^2$	F_h
2·51	3·20	3·96	1·07	1·46	5·00	3·99	3·90	1·14	0·65
3·00	3·36	3·98	1·05	1·40	5·50	4·15	3·93	1·11	0·89
3·51	3·51	3·91	1·13	1·28	6·00	4·34	3·84	1·20	0·80
4·00	3·67	3·94	1·12	1·43	6·50	4·54	3·88	1·17	0·18
4·49	3·83	3·85	1·16	1·12	7·00	4·79	3·88	1·15	0·14

Mittel aus den umrahmten Werten: $c_1 = 3{\cdot}89 \cdot 10^{-2}$; $c_2 = 1{\cdot}15 \cdot 10^{-2}$

Angewandte Konzentrationen: $c_1 = 3{\cdot}90 \cdot 10^{-2}$; $c_2 = 1{\cdot}15 \cdot 10^{-2}$

Abweichung: 0·3% 0%

3. Das Gemisch enthält Äpfelsäure im Überschuss.

5 ccm Weinsäure (0·0984 norm.) wurden mit 15 ccm Äpfelsäure (0·0995 norm.) gemischt, so dass im Gemisch $c_1 = 1{\cdot}23 \cdot 10^{-2}$ für Weinsäure, $c_2 = 3{\cdot}73 \cdot 10^{-2}$ für Äpfelsäure war. Von dem Gemisch wurden 10 ccm elektrometrisch titriert (Tabelle 29).

Tabelle 29.

Titration von Weinsäure und Äpfelsäure im Gemisch.

$t = 20°$; c_1 (Weinsäure) $= 1{\cdot}23 \cdot 10^{-2}$; c_2 (Äpfelsäure) $= 3{\cdot}73 \cdot 10^{-2}$; $v_0 = 10 \cdot 10^{-3}$; $n = 0{\cdot}1244$.

$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$	$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$
0·00	318·4	138·4	2·38		5·01	203·8	253·0	4·35	21
0·50	303·5	153·3	2·64	30	5·50	193·0	263·8	4·54	22
1·00	289·4	167·4	2·88	28	6·00	181·2	275·6	4·74	24
1·49	277·7	179·1	3·08	24	6·50	167·7	289·1	4·98	27
2·00	266·2	190·6	3·28	23	7·00	152·7	304·1	5·24	30
2·50	256·2	200·6	3·45	20	7·50	128·1	328·7	5·66	49
3·00	246·1	210·7	3·63	20	7·95	2·1	454·7	7·83	282
3·51	235·2	221·6	3·81	21	7·98	− 22·1	478·9	8·24	807
4·00	225·5	231·3	3·98	20	8·01	− 41·2	498·0	8·57	634
4·50	214·3	242·5	4·17	22					

Die Berechnung der Einzelkonzentrationen gibt Tabelle 30 wieder. Das Mittel aus allen Werten würde $c_1 = 1{\cdot}17 \cdot 10^{-2}$, $c_2 = 3{\cdot}79 \cdot 10^{-2}$ ergeben. Nun sind aber die ersten Fehlerfaktoren sehr gross. Wählt man nur die Werte mit den Fehlerfaktoren, die kleiner sind als 2, so ergibt deren Mittel fehlerlos die angewandten Konzentrationen.

Tabelle 30.

Berechnung der Einzelkonzentrationen im Gemisch von Weinsäure (c_1) und Äpfelsäure (c_2).

F_h Fehlerfaktor bei der Berechnung von c_1 aus h.

Äquivalenzpunkt bei $x_a = 7{\cdot}98$.

$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$c_1 \cdot 10^2$	$c_2 \cdot 10^2$	F_h	$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$c_1 \cdot 10^2$	$c_2 \cdot 10^2$	F_h
2·00	3·28	0·98	3·98	— 5·85	4·50	4·17	1·14	3·82	— 1·57
2·50	3·45	1·10	3·86	— 4·77	5·01	4·35	1·25	3·71	— 0·98
3·00	3·63	1·13	3·83	— 3·92	5·50	4·54	1·30	3·66	— 0·69
3·51	3·81	1·08	3·89	— 3·16	6·00	4·74	1·31	3·65	— 0·07
4·00	3·98	1·17	3·79	— 2·36	6·50	4·98	1·22	3·74	— 1·04
					7·00	5·24	1·16	3·80	— 1·54

Mittel aus den umrahmten Werten: $c_1 = 1{\cdot}23 \cdot 10^{-2}$; $c_2 = 3{\cdot}73 \cdot 10^{-2}$

Angewandte Konzentrationen: $c_1 = 1{\cdot}23 \cdot 10^{-2}$; $c_2 = 3{\cdot}73 \cdot 10^{-2}$

Abweichung: 0% 0%

Das Ergebnis dieser drei Versuchsreihen zeigt, dass die elektrometrische Titration gestattet, Wein- und Äpfelsäure mit ausreichender Genauigkeit nebeneinander zu bestimmen. Wesentlich für die erreichbare Genauigkeit ist, dass bei diesem Säurepaar nicht etwa die beiden Dissoziationskonstanten der einen Säure zwischen denen der anderen liegen, $K_1 > k_1 > k_2 > K_2$, sondern $K_1 > k_1 > K_2 > k_2$ ist, so dass nach den Ausführungen auf S. 93 besonders gefährliche Stellen in der Kurve nicht vorkommen.

Als Beispiele für die Titration eines Gemisches einer dreimit einer zweibasischen Säure sind Citronensäure mit Weinsäure und Citronensäure mit Äpfelsäure gewählt worden, weil diese Paare in der Natur häufig zusammen vorkommen. Gleichzeitig bilden diese Paare — wegen der in beiden Fällen ungleichartigen Lage der Dissoziationskonstanten zueinander — Beispiele für die im theoretischen Teil abgeleiteten verschiedenen Fehlermöglichkeiten.

Citronensäure und Weinsäure.

Bei Benutzung der oben (S. 116) gefundenen Werte für die Dissoziationskonstanten der Citronensäure (K_1, K_2, K_3) und der Weinsäure (k_1, k_2) ergibt sich, dass sie der Grösse nach sich folgendermassen einreihen:

$$K_1 > k_1 > k_2 > K_2 > K_3.$$

Die beiden Konstanten der Weinsäure liegen zwischen der ersten und zweiten Konstante der Citronensäure. Eine allgemeine Folgerung, ob bei bestimmter Reihenfolge der Dissoziationskonstanten die Fehlerfaktoren für die Berechnung der Einzelkonzentrationen im Gemisch einer zwei- mit einer dreibasischen Säure an gewissen Stellen der Titrationskurve unendlich gross werden, hatte sich oben (S. 95) nicht ableiten lassen. Es war nur gezeigt worden, dass für solche Stellen die Formeln für c_1 und c_2 die unbestimmte Form $\frac{0}{0}$ annehmen. Für den vorliegenden Fall ist also zu prüfen, ob und bei welchen Aciditäten nach Einsetzung der Zahlenwerte für die Dissoziationskonstanten der Citronensäure und der Weinsäure der Nenner von c_1 und c_2 den Wert 0 annehmen kann. Diese Bedingung kann man in die Form bringen:

$$h^3 + h^2 \frac{4K_1K_2 - K_1k_2 - 6k_1k_2}{2K_1 - 3k_1} + h \cdot \frac{6K_1K_2K_3 + K_1K_2k_1 - 4K_1k_1k_2}{2K_1 - 3k_1}$$
$$+ \frac{K_1K_2k_1(3K_3 - 2k_2)}{2K_1 - 3k_1} = 0$$

oder nach Einsetzung der Zahlenwerte:

$$h^3 + 1{\cdot}406 \cdot 10^{-3} \cdot h^2 + 7{\cdot}183 \cdot 10^{-8} \cdot h - 5{\cdot}361 \cdot 10^{-14} = 0.$$

Die Auflösung dieser Gleichung gibt keinen positiven Wert für h, d. h. innerhalb des Geltungsbereiches der Formel für c ist kein Punkt vorhanden, für den der Fehlerfaktor sehr gross wird. Trotzdem wird man auch dann nur die Werte mit den kleinsten Fehlerfaktoren zur Berechnung heranziehen.

Zur Herstellung der Lösung wurden 10 ccm 0·1109 norm. Citronensäure mit 10 ccm 0·1030 norm. Weinsäure gemischt, so dass im Gemisch c_1 (Citronensäure) $= 1{\cdot}85 \cdot 10^{-2}$, c_2 (Weinsäure) $= 2{\cdot}58 \cdot 10^{-2}$ war. Zur elektrometrischen Titration wurden 10 ccm benutzt (Tabelle 31).

Die Kurve, die in Fig. 5*c* (S. 122) wiedergegeben ist, verläuft ganz glatt, erlaubt aber trotzdem eine recht genaue Berechnung der Einzelkonzentrationen (Tabelle 32). Als Mittel aus allen c-Werten erhält man

$$c_1 = 1{\cdot}84 \cdot 10^{-2},\ c_2 = 2{\cdot}58 \cdot 10^{-2},$$

also fast genau die angewandten Konzentrationen. Nimmt man das Mittel aus den c-Werten, deren Fehlerfaktoren 1 oder kleiner sind, dann ergibt sich ebenfalls befriedigende Übereinstimmung.

Das Gemisch Citronensäure—Weinsäure ist also für die elektrometrische Titration geeignet.

Tabelle 31.

Titration von Citronensäure und Weinsäure im Gemisch. $t = 20°$; c_1 (Citronensäure) $= 1{\cdot}85 \cdot 10^{-2}$; c_2 (Weinsäure) $= 2{\cdot}58 \cdot 10^{-2}$; $v_0 = 10 \cdot 10^{-3}$; $n = 0{\cdot}1244$.

$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$	$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$
0·00	325·3	131·5	2·26		5·00	212·5	244·3	4·20	24
0·50	313·0	143·8	2·47	25	5·50	200·7	256·1	4·41	24
1·00	300·3	156·5	2·69	25	6·00	186·4	270·4	4·65	29
1·50	288·0	168·8	2·91	25	6·50	171·5	285·3	4·91	30
2·00	279·0	177·8	3·06	18	7·00	152·8	304·0	5·23	37
2·50	267·5	189·3	3·26	23	7·50	127·5	329·3	5·67	51
3·00	256·5	200·3	3·45	22	8·00	100·6	356·2	6·13	54
3·51	246·2	210·6	3·62	21	8·40	60·6	396·2	6·82	100
4·00	235·2	221·6	3·81	20	8·60	−8·0	464·5	8·00	343
4·50	224·5	232·3	3·99	21					

Tabelle 32.

Berechnung der Einzelkonzentrationen im Gemisch von Citronensäure (c_1) und Weinsäure (c_2).

F_h Fehlerfaktor bei der Berechnung von c_1 aus h.

Äquivalenzpunktbei $x_a = 8{\cdot}60$.

$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$c_1 \cdot 10^2$	$c_2 \cdot 10^2$	F_h	$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$c_1 \cdot 10^2$	$c_2 \cdot 10^2$	F_h
2·00	3·06	1·92	2·47	−2·41	5·00	4·20	1·79	2·66	−0·75
2·50	3·26	1·93	2·46	−1·81	5·50	4·41	1·78	2·68	−0·37
3·00	3·45	1·91	2·49	−1·41	6·00	4·65	1·82	2·61	−0·58
3·51	3·62	1·82	2·62	−1·21	6·50	4·91	1·81	2·64	−0·51
4·00	3·81	1·80	2·65	−1·00	7·00	5·23	1·83	2·63	−0·49
4·50	3·99	1·76	2·67	−0·89	7·50	5·67	1·99	2·47	−0·57

Mittel aus den umrahmten Werten: $c_1 = 1{\cdot}82 \cdot 10^{-2}$; $c_2 = 2{\cdot}61 \cdot 10^{-2}$

Angewandte Konzentrationen: $c_1 = 1{\cdot}85 \cdot 10^{-2}$; $c_2 = 2{\cdot}58 \cdot 10^{-2}$

Abweichung: 1·6% 1·2%

Citronensäure und Äpfelsäure.

Hier bilden die Dissoziationskonstanten die Reihe

$$K_1 > k_1 > K_2 > k_2 > K_3.$$

Die Konstanten der Citronensäure wechseln ab mit denen der Äpfelsäure. Setzt man ihre Zahlenwerte wie S. 130 in den Nenner der Formeln für c ein und diesen gleich 0, so ergibt die entsprechende kubische Gleichung einen reellen positiven Wert für h, nämlich $h = 4{\cdot}10 \cdot 10^{-4}$ oder $p_h = 3{\cdot}39$ als Punkt der Titrationskurve, bei dem der Fehlerfaktor sehr gross und die c-Werte unbestimmt werden. Dieses rein rechnerisch abgeleitete Ergebnis findet man experimentell in Tabelle 34 ausgezeichnet bestätigt: Nach Zusatz von 2·00 ccm Lauge ist $p_h = 3{\cdot}36$ und der Fehlerfaktor $F_h = -22{\cdot}81$; c_1 berechnet sich viel zu hoch und c_2 negativ. Man muss also bei der elektrometrischen Analyse eines Gemisches von Citronensäure und Äpfelsäure das Aciditätsgebiet p_h zwischen 3 und 4 vermeiden.

Zur Herstellung der Lösung wurden 10 ccm 0·1109 norm. Citronensäure mit 10 ccm 0·1008 norm. Äpfelsäure gemischt, so dass im Gemisch c_1 (Citronensäure) $= 1{\cdot}85 \cdot 10^{-2}$, c_2 (Äpfelsäure) $= 2{\cdot}52 \cdot 10^{-2}$ war. Für die elektrometrische Titration wurden 10 ccm des Gemisches benutzt (Tabelle 33).

Tabelle 33.

Titration von Citronensäure und Äpfelsäure im Gemisch. $t = 20°$; c_1 (Citronensäure) $= 1{\cdot}85 \cdot 10^{-2}$; c_2 (Äpfelsäure) $= 2{\cdot}52 \cdot 10^{-2}$; $v_0 = 10 \cdot 10^{-3}$; $n = 0{\cdot}1244$.

$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$	$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$
0·00	317·7	139·1	2·39		5·00	189·3	267·5	4·60	
				31					22
0·50	302·3	154·5	2·66		5·50	177·4	279·4	4·81	
				31					24
1·00	287·0	169·8	2·92		6·00	165·0	291·8	5·02	
				27					25
1·50	273·5	183·8	3·15		6·50	150·0	306·8	5·28	
				24					30
2·00	261·3	195·5	3·36		7·00	135·3	321·5	5·53	
				25					29
2·50	248·7	208·1	3·58		7·50	116·5	340·3	5·86	
				23					38
3·00	237·1	219·7	3·78		8·00	89·7	367·1	6·32	
				25					54
3·50	224·6	232·2	4·00		8·40	31·4	425·4	7·32	
				25					146
4·00	212·0	244·8	4·21		8·49	−10·7	467·5	8·05	
				23					468
4·50	200·9	256·3	4·41						

Die Kurve zeigt einen glatten Verlauf infolge des Ineinandergreifens der Dissoziationskonstanten. Trotzdem ist auch hier die Berechnung der Konzentrationen möglich, wenn man das oben gekennzeichnete Gebiet vermeidet. Die Fehlerfaktoren sind zwar bei weitem nicht so klein wie bei dem vorher behandelten Gemisch. Wählt man aber nur die Punkte mit den kleinsten Fehlerfaktoren aus, so weichen, wie Tabelle 34 zeigt, die berechneten Einzelkonzentrationen der beiden Säuren nur um etwa 2% von der tatsächlichen Zusammensetzung ab.

Tabelle 34.

Berechnung der Einzelkonzentrationen im Gemisch von Citronensäure (c_1) und Äpfelsäure (c_2).
F_h Fehlerfaktor bei der Berechnung von c_1 aus h.
Äquivalenzpunkt bei $x_a = 8{\cdot}49$.

$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$c_1 \cdot 10^2$	$c_2 \cdot 10^2$	F_h	$x \cdot 10^3$ ccm	p_h	$c_1 \cdot 10^2$	$c_2 \cdot 10^2$	F_h
2·00	3·36	9·30	—	−22·81	5·00	4·60	1·58	2·93	−2·04
2·50	3·58	3·56	—	− 3·25	5·50	4·81	1·62	2·84	−1·76
3·00	3·78	2·13	2·08	− 3·17	6·00	5·02	1·70	2·70	−1·57
3·50	4·00	1·87	2·48	− 2·50	6·50	5·28	1·89	2·45	−1·14
4·00	4·21	1·78	2·61	− 2·14	7·00	5·53	1·88	2·46	−1·06
4·50	4·41	1·63	2·83	− 2·11	7·50	5·86	1·96	2·34	−1·05

Mittel aus den umrahmten Werten: $c_1 = 1{\cdot}81 \cdot 10^{-2}$; $c_2 = 2{\cdot}56 \cdot 10^{-2}$
Angewandte Konzentrationen: $c_1 = 1{\cdot}85 \cdot 10^{-2}$; $c_2 = 2{\cdot}52 \cdot 10^{-2}$
Abweichung: 2·2% 1·6%

In der nachfolgenden Übersicht sind die Ergebnisse der elektrometrischen Analyse von Säurepaaren zusammengestellt.

Säurepaar	Konzentration Mol/Liter		Fehler		Zu vermeidender Aciditätsbereich
	gefunden	angew.	Mol/Liter	%	
Milchsäure und	0·0544	0·0541	+ 0·0003	+ 0·35	
Essigsäure	0·0453	0·0466	+ 0·0007	− 1·5	
Weinsäure und	0·0255	0·0255	0·0000	0·0	
Essigsäure	0·0478	0·0479	− 0·0001	− 0·2	
Weinsäure und	0·0135	0·0137	− 0·0002	− 1·5	
Milchsäure	0·0844	0·0851	− 0·0007	− 0·8	
Äpfelsäure und	0·0281	0·0289	− 0·0008	− 2·8	
Milchsäure	0·1030	0·1020	− 0·0010	+ 1·0	$3 < p_h < 4$
Bernsteinsäure u.	0·0453	0·0454	− 0·0001	− 0·2	
Milchsäure	0·0409	0·0408	+ 0·0001	+ 0·2	
Weinsäure und	0·0259	0·0260	− 0·0001	− 0·4	
Äpfelsäure	0·0241	0·0240	+ 0·0001	+ 0·4	
Weinsäure und	0·0389	0·0390	− 0·0001	− 0·3	
Äpfelsäure	0·0115	0·0115	0·0000	0·0	
Weinsäure und	0·0123	0·0123	0·0000	0·0	
Äpfelsäure	0·0373	0·0373	0·0000	0·0	
Citronensäure u.	0·0182	0·0185	− 0·0003	− 1·6	
Weinsäure	0·0261	0·0258	+ 0·0003	+ 1·2	
Citronensäure u.	0·0181	0·0185	− 0·0004	− 2·2	
Äpfelsäure	0·0256	0·0252	+ 0·0004	+ 1·6	$3 < p_h < 4$

Hiernach liefert die elektrometrische Titration sehr gut brauchbare Ergebnisse bei der Analyse eines Gemisches zweier organischer Säuren, wenn das Verhältnis der Dissoziationskonstanten nicht zu ungünstig ist — prinzipiell beruht ja das Verfahren auf der Verschiedenheit der Dissoziationskonstanten — und wenn man die oben durch die Fehlerrechnung gegebenen Einschränkungen beachtet. Ausserdem müssen die Lösungen in reiner Form vorliegen. Bei Gegenwart anderer Stoffe, wie Zucker, Alkohol oder auch einer dritten Säure, werden die Ergebnisse ungenau. Grundsätzlich würde sich auch ein Gemisch dreier Säuren elektrometrisch analysieren lassen. Aber die aufzustellenden Formeln würden sehr verwickelt werden, und da man dann ausser dem Äquivalenzpunkt noch zwei weitere Punkte der Kurve auswählen müsste, würden die Fehlerquellen so gross, dass das Verfahren für solche Fälle praktisch kaum anwendbar wäre.

Aber auch bei der Beschränkung auf ein Gemisch zweier Säuren stellt das Verfahren einen Fortschritt dar; denn es macht die chemische Trennung eines verwickelten Säuregemisches in die einzelnen Komponenten entbehrlich. Es ist nur nötig, die Säuren paarweise zu trennen, was in den meisten Fällen weit einfacher sein wird als die vollständige Scheidung.

Elektrometrische Titration organischer Säuren neben ihren Salzen.

Bei der Erörterung der Titrationskurven zweibasischer Säuren war abgeleitet worden, von welchem Verhältnis der beiden Dissoziationskonstanten ab zwei Aufbiegungen in der Kurve zu erwarten sind. Eine ähnliche Bedingung wird auch für ein Gemisch zweier Säuren gelten, nur dass hier auch die Konzentrationen in Rechnung gezogen werden müssten. Der bei weitem grössere Einfluss auf die Kurvenform fällt jedoch dem Verhältnis der Dissoziationskonstanten zu. Je grösser dieses ist, desto steiler wird der erste Anstieg. Ist nun die eine der Säuren eine sehr starke anorganische, z. B. Salzsäure oder Salpetersäure, so kann man von vornherein vermuten, dass nach ihrer zuerst erfolgenden Neutralisation die Kurve mehr oder weniger steil ansteigen wird, um dann in die der schwächeren organischen Säure entsprechende überzugehen. Der so entstehende Wendepunkt wird also den Endpunkt der Neutralisation der anorganischen Säure anzeigen[1]. Dieser Wendepunkt aber muss sich durch ein erstes Maximum des

[1] Vgl. L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, 2. Aufl., 1. Teil, S. 86. Berlin 1922.

Differenzenquotienten $\Delta\varepsilon/\Delta x$ bemerkbar machen, dass heisst man kann aus der Messung des Potentials während der Titration die Menge der starken neben der organischen Säure bestimmen.

Liegt nun eine Lösung vor, in der organische Säuren zum Teil frei, zum Teil als Salze vorhanden sind, so kann man die Lösung mit einem gemessenen kleinen Überschuss von Salzsäure versetzen, so dass sie nur Chloride, freie Salzsäure und freie organische Säuren enthält, und dann elektrometrisch titrieren. Aus dem ersten Maximum des Differenzenquotienten $\Delta\varepsilon/\Delta x$ errechnet sich der Teil der Salzsäure, der zu Beginn der Titration in freiem Zustande vorlag, und daraus durch Subtraktion von der zugesetzten Menge Salzsäure der als Chlorid vorliegende Anteil, der dem anfangs in gebundener Form vorhandenen Anteil der organischen Säuren äquivalent ist. Aus dem Laugenverbrauch vom ersten bis zum zweiten Maximum von $\Delta\varepsilon/\Delta x$ ergibt sich die gesamte Menge der organischen Säuren.

Derartige Messungen sind an Gemischen von Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure mit ihren Natriumsalzen ausgeführt worden und die Ergebnisse in den Tabellen 35—39 dargestellt.

Tabelle 35.

Titration von Milchsäure + Laktat zur Bestimmung des gebundenen Anteils.

10 ccm 0·1105 norm. Milchsäure = 1·105 mval
+ 4·00 ccm 0·1244 norm. *NaOH* = 0·4976 mval
+ 3·99 ccm 0·2357 norm. *HCl* = 0·9406 mval
= 0·443 mval freie *HCl*

1·548 mval freie Gesamtsäure.

Von dem Gemisch elektrometrisch titriert
10 ccm enthaltend 0·247 mval freie Salzsäure = 1·98 ccm der Natronlauge
und 0·860 mval freie Gesamtsäure = 6·91 ccm der Natronlauge.

$t = 20°$; $v_0 = 10{\cdot}10^{-3}$; $n = 0{\cdot}1244$.

$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$	$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$
0·00	348·9	107·9	1·86		3·49	242·6	214·2	3·69	26
				16					25
0·49	341·1	115·7	1·99		3·99	230·2	226·6	3·90	
				21					25
0·99	330·7	126·1	2·16		4·49	217·6	239·2	4·12	
				32					21
1·49	314·7	142·1	2·45		4·99	207·0	249·8	4·30	
				39					44
1·69	306·9	149·9	2·58		5·49	195·0	261·8	4·50	
				45					34
1·89	297·9	158·9	2·73		5·99	177·8	279·0	4·80	
				51					50
1·98	293·3	163·5	2·81		6·49	153·0	303·8	5·23	
				27					359
2·08	290·6	166·2	2·86		6·89	9·2	447·6	7·70	
				41					1120
2·48	274·1	182·7	3·14		6·91	−13·2	470·0	8·09	
				37					853
2·99	255·4	201·4	3·47		6·95	−47·3	504·1	8·68	

Steilster Anstieg bei $x = 1{\cdot}98$ (ber. 1·98)
und bei $x = 6{\cdot}91$ (ber. 6·91).

Wie Tabelle 35 zeigt, sind die beiden steilsten Anstiege genau an den aus der Zusammensetzung der Lösung berechneten Stellen gefunden worden. Die Differenz des Laugenverbrauchs zwischen beiden Punkten (6·91 — 1·98) multipliziert mit der Normalität der Lauge (0·1244) und dem Gesamtvolumen der ursprünglichen Lösung im Verhältnis zu dem für die Titration benutzten aliquoten Teil (17·99/10) ergibt die Gesamtmenge der angewandten Milchsäure (1·105 mval); der Laugenverbrauch bis zum ersten steilen Anstieg (1·98) ebenso multipliziert und abgezogen von der zugesetzten Menge Salzsäure (0·9406 mval) ergibt den ursprünglich gebundenen Anteil der Milchsäure (0.498 mval). Die graphische Darstellung dieser Messung findet man in Fig. 6*d* (S. 138).

Tabelle 36.

Titration von Weinsäure + Tartrat zur Bestimmung des gebundenen Anteils.

10 ccm 0·09865 norm. Weinsäure = 0·9865 mval

+ 4·00 ccm 0·1244 norm. *NaOH* = 0·4976 mval
+ 4·20 ccm 0·2357 norm. *HCl* = 0·9900 mval
} = 0·4924 mval freie *HCl*

1·4789 mval freie Gesamtsäure.

Von dem Gemisch elektrometrisch titriert

10 ccm enthaltend 0·2706 mval freie Salzsäure = 2·18 ccm der Natronlauge
und 0·8126 mval freie Gesamtsäure = 6·53 ccm der Natronlauge.

$t = 20°$; $v_0 = 10 \cdot 10^{-3}$; $n = 0{\cdot}1244$.

$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$	$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$
0·00	357·1	99·7	1·72	8	3·50	279·7	177·1	3·05	28
0·50	352·9	103·9	1·79	14	4·00	263·0	193·8	3·34	33
0·99	346·1	110·7	1·90	22	4·50	245·7	211·1	3·62	35
1·50	335·0	121·8	2·10	25	5·00	230·5	226·3	3·89	30
2·00	322·7	134·1	2·31	45	5·50	209·7	247·1	4·25	42
2·09	318·6	138·2	2·38	39	6·00	185·2	271·6	4·67	49
2·16	315·9	140·9	2·42	50	6·51	2·1	454·7	7·83	366
2·19	314·4	142·4	2·45	27	6·54	−14·1	470·9	8·10	540
2·30	311·4	145·4	2·50	27	6·58	−24·8	481·6	8·29	270
2·50	306·0	150·8	2·60	25	6·60	−33·5	490·3	8·44	435
3·00	293·5	163·3	2·81						

Steilster Anstieg bei $x = 2{\cdot}19$ (ber. 2·18)
und bei $x = 6{\cdot}54$ (ber. 6·53).

Ähnlich lassen sich nach den Tabellen 36—38 die gebundenen Anteile der dort behandelten Säuren berechnen. In Fig. 6 (S. 138) sind mehrere dieser Titrationskurven wiedergegeben. Die ersten steilen Anstiege sind graphisch nicht so scharf zu erkennen, wie aus dem Gang des Differenzenquotienten und um so weniger ausgeprägt, je grösser die ersten Dissoziationskonstanten und je höher basisch die organische Säure ist. Das erste erklärt sich daraus, dass die Einzelkurven von

Tabelle 37. Titration von Äpfelsäure + Malat zur Bestimmung des gebundenen Anteils.

10 ccm 0·1030 norm. Äpfelsäure = 1·030 mval
+4·00 ccm 0·1244 norm. *NaOH* = 0·4976 mval } = 0·4452 mval freie *HCl*
+4·00 ccm 0·2357 norm. *HCl* = 0·9428 mval }

1·475 mval freie Gesamtsäure.

Von dem Gemisch elektrometrisch titriert
10 ccm enthaltend 0·2473 mval freie Salzsäure = 1·99 ccm der Natronlauge
und 0·8193 mval freie Gesamtsäure = 6·59 ccm der Natronlauge.

$t = 20°$; $v_0 = 10 \cdot 10^{-3}$; $n = 0{\cdot}1244$.

$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$	$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$
0·00	357·2	99·6	1·71		2·20	297·7	159·1	2·74	
				14					45
0·50	350·2	106·6	1·83		2·40	289·8	167·0	2·87	
				19					39
1·00	340·8	116·0	2·00		3·00	266·2	190·6	3·28	
				26					39
1·50	327·6	129·2	2·22		4·00	230·0	226·8	3·90	
				39					37
1·70	319·8	137·0	2·36		5·00	192·7	264·1	4·55	
				44					48
1·80	315·4	141·4	2·43		6·00	144·8	312·0	5·37	
				38					96
1·90	311·6	145·2	2·50		6·40	106·5	350·3	6·03	
				44					298
1·97	308·5	148·3	2·55		6·50	73·7	383·1	6·59	
				85					516
1·99	306·8	150·0	2·58		6·56	47·9	408·9	7·04	
				38					1610
2·03	305·3	151·5	2·61		6·59	− 0·4	457·2	7·86	
				45					955
2·09	302·6	154·2	2·65		6·61	−19·5	476·3	8·20	

Steilster Anstieg bei $x = 1{\cdot}99$ (ber. 1·99) und bei $x = 6{\cdot}59$ (ber. 6·59).

Tabelle 38. Titration von Citronensäure + Citrat zur Bestimmung des gebundenen Anteils.

10 ccm 0·1109 norm. Citronensäure = 1·109 mval
+4·50 ccm 0·1244 norm. *NaOH* = 0·5598 mval } = 0·5012 mval freie *HCl*
+4·50 ccm 0·2357 norm. *HCl* = 1·0610 mval }

1·610 mval freie Gesamtsäure.

Von dem Gemisch elektrometrisch titriert
10 ccm enthaltend 0·2637 mval freie Salzsäure = 2·12 ccm der Natronlauge
und 0·8472 mval freie Gesamtsäure = 6·81 ccm der Natronlauge.

$t = 20°$; $v_0 = 10 \cdot 10^{-3}$; $n = 0{\cdot}1244$.

$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$	$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$
0·00	357·7	99·1	1·71		2·50	295·5	161·3	2·78	
				11					40
0·50	352·0	104·8	1·80		3·50	250·6	206·2	2·82	
				16					45
1·00	343·8	113·0	1·95		4·50	200·5	256·3	4·41	
				24					50
1·51	331·5	125·3	2·16		5·52	147·6	309·2	5·32	
				28					53
1·80	323·4	133·4	2·30		6·00	119·4	337·4	5·81	
				44					59
1·91	318·6	138·2	2·38		6·52	83·8	373·0	6·42	
				35					68
1·99	315·9	140·9	2·44		6·76	22·5	434·3	7·48	
				50					255
2·04	312·9	143·9	2·49		6·80	7·1	449·7	7·74	
				39					385
2·09	311·0	145·8	2·51		6·83	− 8·6	465·4	8·01	
				77					525
2·12	308·7	148·1	2·55		6·88	−21·8	478·6	8·24	
				18					264
2·20	307·3	149·5	2·57		6·95	−29·8	486·6	8·37	
				38					114
2·26	305·0	151·8	2·61						

Steilster Anstieg bei $x = 2{\cdot}12$ (ber. 2·12) und bei $x = 6{\cdot}83$ (ber. 6·81).

Salzsäure und einer verhältnismässig starken organischen Säure in ihrem Vertikalabstande näher aneinanderliegen, als bei Salzsäure und einer schwächeren Säure; das zweite hängt damit zusammen, dass die Titrationskurve einer Säure um so steiler wird, je höher basisch sie ist, so dass eine Aufbiegung der Kurve sich schwieriger abhebt. Zur Beurteilung der ungefähren Lage des ersten Maximums kann dienen, dass man im allgemeinen diesem Punkt sich nähert, wenn E von der Grössenordnung 300 Millivolt und damit p_h ungefähr 2·5 wird. Man wird also in dieser Gegend durch Zutropfen möglichst kleiner Laugenmengen die Messpunkte nahe aneinanderrücken, um das Maximum genau zu finden.

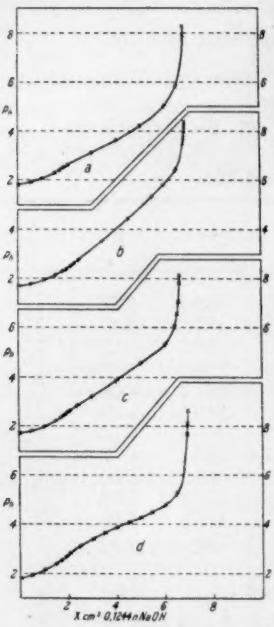


Fig. 6
(vgl. Tabelle 35, 37, 38. 39).
Titrationskurven von Gemischen organischer Säuren mit ihren Salzen. *a* Weinsäure und Äpfelsäure; *b* Citronensäure; *c* Äpfelsäure; *d* Milchsäure.

Auch für Gemische mehrerer zum Teil in Salzform vorliegender organischer Säuren lässt sich dieses Verfahren der Bestimmung des freien und gebundenen Anteils ohne weiteres anwenden. Dabei wird man aber die Konzentrationsbestimmung der einzelnen organischen Säuren zweckmässig in einer besonderen Probe, unter Herstellung einer salzfreien Lösung, vornehmen, weil infolge der Gegenwart der Salze der bei der Ableitung der Formeln vernachlässigte Einfluss der Gesamtionenkonzentration auf die Ionenaktivität, der „Salzfehler", unter Umständen stören würde.

Tabelle 39 zeigt die Bestimmung des freien und gebundenen Anteils von Weinsäure und Äpfelsäure im Gemisch (vgl. dazu Fig. 6a). Die graphische Darstellung lässt die Lage des Punktes, an dem die Salzsäure neutralisiert ist, nicht genau erkennen, dagegen gibt das Maximum von $\Delta\varepsilon/\Delta x$ ihn scharf an.

Die Versuche der Tabellen 35—39 erweisen die Möglichkeit, in manchen Fällen an Stelle der Veraschung und Titration der Aschenalkalität dieses elektrometrische Verfahren zur Bestimmung des gebundenen Anteils der organischen Säuren heranzuziehen.

Tabelle 39.

Titration von Weinsäure + Äpfelsäure + Tartrat + Malat zur Bestimmung des gebundenen Anteils.

10 ccm 0·1030 norm. Weinsäure = 1·030 mval
\+ 10 ccm 0·1030 norm. Äpfelsäure = 1·030 mval
\+ 7·00 ccm 0·1244 norm. *NaOH* = 0·8708 mval
\+ 7·01 ccm 0·2357 norm. *HCl* = 1·6520 mval
} = 0·781 mval freie *HCl*

2·841 mval freie Gesamtsäure

Von dem Gemisch elektrometrisch titriert
10 ccm enthaltend freie Salzsäure 0·2297 mval = 1·85 ccm der Natronlauge
und freie Weinsäure 0·3038 mval = 2·44 ccm der Natronlauge
und freie Äpfelsäure 0·3038 mval = 2·44 ccm der Natronlauge
Freie Gesamtsäure 0·8375 mval = 6·73 ccm der Natronlauge.

$t = 20°$; $v_0 = 10 \cdot 10^{-3}$; $n = 0{\cdot}1244$.

$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p_h	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$	$x \cdot 10^3$ ccm	E	$-\varepsilon$	p	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta x}$
0·00	356·9	99·9	1·72		1·91	313·0	143·8	2·47	45
0·50	349·9	106·9	1·84	14	2·00	310·0	146·8	2·53	33
1·00	339·7	117·1	2·02	20	3·00	277·6	179·2	3·08	32
1·51	326·7	130·1	2·24	26	4·00	246·2	210·6	3·62	31
1·71	319·9	136·9	2·36	34	5·00	212·7	244·1	4·20	33
1·74	318·6	138·2	2·38	43	6·00	169·2	287·6	4·95	43
1·79	317·6	139·2	2·40	20	6·50	121·8	335·0	5·77	95
1·82	316·1	140·7	2·42	50	6·71	— 6·9	463·7	7·96	613
1·85	315·1	141·7	2·44	33	6·74	—22·3	479·1	8·24	513
1·89	313·9	142·9	2·46	30					

Steilster Anstieg bei $x = 1{\cdot}82$ (ber. 1·85)
und bei $x = 6{\cdot}71$ (ber. 6·73).

Zusammenfassung.

Für die elektrometrische Titration einbasischer und mehrbasischer schwacher organischer Säuren und ihrer Gemische wurden theoretisch Gleichungen abgeleitet, die die Wasserstoffionenkonzentration mit der jeweiligen Menge der zugesetzten Lauge, dem Anfangsvolumen, der Konzentration von Säuren und Lauge und den Dissoziationskonstanten der Säuren verknüpfen.

Diese Gleichungen erlauben

1. qualitativ den Typus der Titrationskurven, die den Wasserstoffexponenten p_h als Funktion des Laugenzusatzes darstellen, für die verschiedenen Fälle vorherzusagen,

2. den genaueren Verlauf dieser Kurven, Steigungsgrad, Aufbiegungen, Wendepunkte in der Abhängigkeit von Konzentration, Dissoziationskonstanten usw. zu berechnen,

3. aus den Messungsergebnissen der elektrometrischen Titration einer reinen Säure deren Dissoziationskonstanten zu berechnen,

4. aus den Messungsergebnissen der elektrometrischen Titration eines Gemisches zweier Säuren deren Einzelkonzentrationen zu berechnen, ohne dass die Titrationskurve charakteristische Punkte aufzuweisen braucht.

Dabei ergibt sich unter anderem, dass die Titrationskurve einer zweibasischen Säure im Gebiet der halben Neutralisation nur dann eine Aufbiegung zeigen kann, wenn ihre erste Dissoziationskonstante mehr als 16 mal so gross ist wie die zweite.

Für die Berechnung der Dissoziationskonstanten reiner Säuren, namentlich aber für die Berechnung der Einzelkonzentrationen aus den Titrationsergebnissen von Säuregemischen erwies sich die rechnerische Ableitung des Einflusses der Beobachtungsfehler auf das Endergebnis als notwendig zur Aufsuchung der Bedingungen, unter denen die genauesten Werte erhalten werden.

Bei Gemischen einer einbasischen und einer mehrbasischen oder zweier mehrbasischer Säuren sind, wie sich dabei ergab, unter Umständen einzelne Teile der Kurve (gewisse Aziditätsbereiche) wegen der zu grossen Fehlerfaktoren für die Berechnung unbrauchbar, dann nämlich, wenn die Dissoziationskonstanten beider Säuren in bestimmter Weise übereinandergreifen.

Die theoretisch abgeleiteten Beziehungen und ihre Anwendungsmöglichkeiten wurden durch eine grössere Reihe von Messungen experimentell geprüft. Dabei wurde an Stelle der Wasserstoffgaselektrode die Chinhydronelektrode unter Verwendung eines Titrationsgefässes besonderer Form als sehr handlich, sich rasch einstellend und genau befunden. Biilmanns Wert für das Einzelpotential der Chinhydronelektrode wurde bestätigt. Als Gegenelektrode wurde die an *KCl* gesättigte Kalomelelektrode benutzt.

Mit dieser Vorrichtung wurden die Titrationskurven von Benzoesäure, Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure und Citronensäure aufgenommen und in allen Beziehungen mit der Theorie in voller Übereinstimmung gefunden. Aus den Messungen wurden die Dissoziationskonstanten dieser Säuren berechnet. Für Ameisensäure ist die Chinhydronelektrode wegen des Reduktionsvermögens dieser Säure nicht brauchbar. Oxalsäure ist eine für die Anwendung der Gleichungen zu starke Säure.

Ferner wurden eine Reihe von Gemischen je zweier der genannten Säuren in gleicher Weise elektrometrisch titriert und dabei durchweg

glatte, äusserlich das Vorhandensein mehrerer Säuren nicht verratende Kurven gefunden. Die rechnerische Verwertung dieser Messungen liess die angewandten Einzelkonzentrationen in jedem Gemisch mit befriedigender Genauigkeit wiederfinden, wenn nur solche Kurvenpunkte benutzt wurden, für die sich die Fehlerfaktoren hinreichend klein berechneten. Danach ist es möglich, ein sonst reines Gemisch zweier organischer Säuren durch elektrometrische Titration zu analysieren, wenn ihre Dissoziationskonstanten bekannt sind.

An praktischen Beispielen wurde gezeigt, dass die elektrometrische Titration auch gestattet, in Gemischen organischer Säuren mit ihren Salzen den „gebundenen" Anteil zu bestimmen.

Zur Theorie der bioelektrischen Ketten.

Von

Rudolf Höber.

(Eingegangen am 5. 5. 24.)

Vornehmlich seit den Untersuchungen von Nernst[1]), Cremer[2]) und Haber[3]) über die Verteilung von Elektrolyten auf zwei nicht miteinander mischbare Lösungsmittel und über die daraus resultierenden Phasengrenzpotentiale besteht die Möglichkeit, die elektromotorischen Kräfte der bioelektrischen Ketten, welche durch den Nichtbesitz von Leitern 1. Klasse charakterisiert sind, auf die Grenzpotentiale diphasischer Flüssigkeitsketten zurückzuführen, wobei die „Membranen", welche alle lebenden Substanzen unterteilen, die Rolle der II. Phase zu übernehmen hätten.

Beutner[4]) hat sodann im speziellen gezeigt, dass, wenn man als II. Phase ein „saures Öl" wählt, das heisst ein nicht mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel, das sich von Natur oder durch Beimischung wie eine schwache Säure verhält, sich mit solchen „Ölketten" manche bioelektrische Erscheinungen nachahmen lassen. Von diesen seien zwei besonders wichtige angeführt. Erstens: wenn man das lebende Gewebe oder das Öl zwischen zwei Lösungen von verschiedener Konzentration eines und desselben Elektrolyten schaltet und von den Enden der Kette ableitet, so erhält man eine um so

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 140 (1892); Nernst und Riesenfeld, Ann. d. Physik (4) **8**, 600 (1902).

[2]) Zeitschr. f. Biologie **47**, 1 (1906).

[3]) Ann. d. Physik (4) **26**, 927 (1908); Haber und Klemensiewicz, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 385 (1909).

[4]) Die Entstehung elektrischer Ströme in lebenden Geweben. Stuttgart 1920.

grössere EMK, je grösser die Konzentrationsdifferenz ist; in maximo erhält man einen Effekt, dessen Grösse durch die Nernstsche Formel:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

bestimmt sein muss und auch ist. Zweitens: wenn man an die eine Grenzfläche der Zwischenphase, lebendes Gewebe oder Öl, eine und dieselbe Salzlösung, z. B. $^1/_{10}$ mol. *KCl*, anstossen lässt, an die andere die gleich konzentrierte Lösung eines anderen Salzes, so erhält man je nach der Natur dieses Salzes eine verschiedene EMK, deren Grösse sowohl vom Anion wie vom Kation des Salzes abhängt; denn wenn man z. B. als zweites Salz die verschiedenen anorganischen *Na*- oder *K*-Salze durchprobiert, so findet man jedesmal eine Abstufung der EMK nach der gleichen Reihenfolge der Anionen. Dafür gibt die Tabelle 1 einige Beispiele.

Tabelle 1.

Kette: $^1/_{10}$ mol. *KCl* | II. Phase | $^1/_{10}$ mol. Salz; EMK in Millivolt.

	Apfel	Salicyl-aldehyd		Apfel	Benzaldehyd
NaSCN . .	+ 18	+ 39	Li_2SO_4 . .	+ 11·5	+ 3
NaCl . . .	+ 9	+ 24	Na_2SO_4 . .	+ 4	+ 2
Na_2SO_4 . . .	+ 4	+ 21	Rb_2SO_4 . .	+ 1	− 10
			Cs_2SO_4 . .	− 2	− 15

Die Grösse der EMK hängt, wie Beutner gezeigt hat, bei den Ölketten mit der relativen Löslichkeit der Ionen im Öl zusammen; dies folgt besonders deutlich aus der Tatsache, dass im allgemeinen organische Salze und zwar sowohl Salze mit organischem Kation und anorganischem Anion als auch Salze mit anorganischem Kation und organischem Anion in den Ölketten eine besonders hohe EMK erzeugen.

Für die Zurückführung der bioelektrischen Ketten auf die diphasischen Ketten ist nun ein genaues Studium des Verhaltens der Neutralsalze von ganz besonderer Wichtigkeit; denn auch in den lebenden, elektromotorisch wirksamen Geweben handelt es sich so gut wie immer um die Zwischenschaltung von Membranen zwischen die Lösungen verschiedener Salze, z. B. um die Zwischenschaltung der Plasmahaut einer Zelle zwischen das Protoplasma mit seinen gelösten Salzen und die die Zelle umgebende Lösung. Deswegen kann es als ein Haupt-

kriterium für die Ölkettentheorie der bioelektrischen Erscheinungen angesehen werden, ob die elektromotorischen Wirkungen der Salze in den lebenden Geweben und in den Ölketten allgemein quantitativ vergleichbar sind. Das ist nun, wie wir in den letzten Jahren in unserem Institut gefunden haben, keineswegs der Fall; kurz gesagt, verhalten die organischen Salze sich nicht so, als ob die lebenden Gewebe sich als eine Ölkette betätigten, sie verhalten sich vielmehr wie eine „Eiweisskette" (Mond), das heisst wie eine Kette mit unlöslichem Eiweiss statt mit Öl als Zwischenphase.

Dies wird durch folgendes bewiesen:

1. sind die organischen Salze gegenüber dem lebenden Gewebe durchaus nicht generell von besonders grosser elektromotorischer Wirksamkeit, so wie sie es gegenüber den Ölen sind. Dies zeigt sich z. B. ausserordentlich deutlich, wenn man die Wirkung anorganischer Salze und organischer Farbstoffe in der gleichen molaren Konzentration auf Öl und auf tierische oder pflanzliche Organe miteinander vergleicht [1]).

Tabelle 2.

	$^1/_{100}$ mol. *NaCl*	$^1/_{100}$ mol. Methylenblau-*HCl*	$^1/_{100}$ mol. Na_2SO_4	$^1/_{000}$ mol. Cyanol
Benzaldehyd	− 16	− 149	− 12	+ 55
Guajakol . .	+ 1	− 30	− 2	+ 20
o-Toluidin .	− 37·5	− 102	− 91	+ 75
Apfel . . .	+ 8·5	+ 8·8	+ 7·2	+ 5·1
Leber . . .	+ 10·7	+ 9·1	+ 6·3	+ 2

In den Ölketten wirkt also das Methylenblauchlorid im Verhältnis zu *NaCl* durch sein Kation stark „negativierend", Cyanol, das *Na*-Salz einer Sulfosäure, durch sein Anion stark „positivierend"; in den bioelektrischen Ketten unterscheiden sich dagegen die Wirkungen der Farbstoffe kaum von denen der anorganischen Salze. Ähnlich ist das Verhalten gegen Alkalisalze und gegen Salze einfacherer organischer Basen und Säuren; Tabelle 3 enthält dafür einige Beispiele:

[1]) Siehe dazu: Vorschütz, Pflügers Archiv f. die ges. Physiol. **189**, 181 (1921); **190**, 54 (1921); Natannsen, Pflügers Archiv f. die ges. Physiol. **196**, 637 (1922); Matsuo, Pflügers Archiv f. die ges. Physiol. **200**, 133 (1923).

Tabelle 3.

	Apfel	Benzaldehyd
KCl	0	0
NaCl	+ 9	+ 4·5
LiCl.	+20	+ 5·5
$C_3H_7 . NH_2 . HCl$	+26	− 18·5
$(CH_3)_4N . Cl$ . .	+33	− 33

Während also Propylaminhydrochlorid und Tetramethylammoniumchlorid den Apfel nicht viel anders als *LiCl* beeinflussen, rufen sie in den Ölketten eine starke Negativierung hervor.

2. verhält sich die Wirkung der organischen Salze zu der der anorganischen Salze in den bioelektrischen und in den Eiweissketten ungefähr übereinstimmend. Die wirksamsten Anordnungen von Eiweissketten, die bisher gemessen wurden, enthielten als Zwischenphase einerseits eine hochprozentige Gelatinegallerte, deren Grenzflächen gegen die Salzlösungen mit einer Niederschlagsmembran aus gerbsaurer Gelatine abgedichtet waren (Matsuo, loc. cit.), andererseits in destilliertem Wasser gewaschene, möglichst dicht zusammenzentrifugierte Niederschläge aus unlöslichem Euglobulin oder Casein [Mond[1])]. Dabei ergaben sich z. B. die folgenden Werte, denen entsprechende Werte für Ketten mit Leber oder mit einem „Öl" als Zwischenphase zur Seite gestellt sind.

Tabelle 4.

	Gerbsaure Gelatine bei p_H 7·1	Euglobulin auf der alkal. Seite des isoelektr. Punkts	Leber	Guajakol
KCl	0	0	0	0
NaCl	+ 3·3	+12	+3·5	+ 7
LiCl	+10	+23·5	+4·5	+20
$C_3H_7 . NH_2 . HCl$	+ 9·4	—	+5	−33
$(CH_3)_4N . Cl$. .	+13	+29·8	+6·5	−44

Die Tabelle 4 lehrt, dass die Salze mit organischem Kation in den Eiweissketten geradeso wie in der „Leberkette" ähnlich wirken wie *LiCl*, während sie sich in der Guajakolkette vollkommen abweichend verhalten.

[1]) Archiv f. die ges. Physiol. **203**, 247 (1924).

Da nun auch die EMK von Eiweissketten, in denen die Eiweissphase zwei verschieden konzentrierte Lösungen eines und desselben Salzes voneinander trennt, gerade so von der Grösse der Konzentrationsdifferenz abhängig ist, wie es vorher für die Ölketten nach Beutner angegeben wurde, da ferner nach Mond die Eiweissketten im allgemeinen ebenso gut konstant und reversibel sind, wie die Ölketten, so muss man sagen, dass nach den bisherigen Erfahrungen nur die Eiweissketten ein befriedigendes Modell für die bioelektrischen Ketten abgeben.

Werfen wir zum Schluss noch die Frage nach dem Mechanismus dieser Ketten auf! Die Grenzflächenpotentiale bei den Ölketten beruhen in der Hauptsache auf der verschiedenen Lösungsaffinität der Ionen. Für die Betätigung der Eiweissketten könnte man verschiedene Erklärungsmöglichkeiten in Erwägung ziehen (siehe dazu Mond, loc. cit). Bis zur genaueren Durchforschung dieses Gebietes drückt man sich aber wohl vorläufig am besten möglichst indifferent aus, indem man statt Lösungsaffinitäten nicht näher zu definierende Restaffinitäten von verschiedener Grösse zwischen den unlöslichen Eiweisskörpern und den Ionen voraussetzt.

Über Diffusion in Mischkristallen[1].

Von

H. Braune.

(Nach Versuchen von Herrn Dr. ing. H. Hellweg.)

(Eingegangen am 16. 4. 24.)

1. Auf Grund der Gittertheorie der Kristalle muss angenommen werden, dass in festen kristallisierten Körpern die Atome (bzw. Atomgruppen) an Gleichgewichtslagen gebunden sind, um welche sie unter dem Einflusse der Wärmebewegungen Schwingungen ausführen, ohne dass dabei die mittleren Schwerpunktsorte sich verschieben. Dass trotzdem eine Möglichkeit für Ortsveränderung der Atome bestehen muss, folgt einerseits aus der häufig recht beträchtlichen elektrolytischen Leitfähigkeit der festen Salze, die namentlich G. Tubandt[2] in den letzten Jahren eingehend untersucht hat, andererseits und besonders überzeugend aus der Tatsache, dass in festen Stoffen eine merkbare Diffusion stattfindet. Man muss also, wie dies namentlich von G. Tammann[3] ausgesprochen worden ist, annehmen, dass das schwingende Atom gelegentlich imstande ist, seinen Platz mit einem Nachbaratom zu vertauschen, eine Auffassung des Vorgangs der Diffusion im festen Körper, die auch von G. v. Hevesy[4] in mehreren Arbeiten vertreten

[1] Vorgetragen auf der Hauptversammlung der Bunsengesellschaft zu Hannover im Mai 1923.

[2] C. Tubandt und E. Lorenz, Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 513 (1914); C. Tubandt und E. Eggert, Zeitschr. f. anorg. Chemie **110**, 196 (1920); C. Tubandt, Zeitschr. f. anorg. Chemie **115**, 105 (1921); C. Tubandt, S. Eggert und G. Schibbe, Zeitschr. f. anorg. Chemie **117**, 1 (1921); C. Tubandt und S. Eggert, Zeitschr. f. anorg. Chemie **117**, 48 (1921).

[3] Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung. Leipzig, Verlag von L. Voss, 1919.

[4] Z. B. Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 337 (1922).

wurde. Auf diese Weise kann ein bestimmtes Atom schliesslich nach Verlauf freilich im allgemeinen sehr langer Zeiten jedem Gitterpunkte des Körpers einmal angehören.

Die Häufigkeit des Platzwechsels ist eine für jede Kristallart und ihren Zustand charakteristische Grösse. Sie hängt natürlich aufs engste mit der Geschwindigkeit der „Selbstdiffusion" zusammen; leider liegen fast keine Angaben über die Grösse von Selbstdiffusionskoeffizienten vor[1]), und so muss man sich, um wenigstens einen Anhaltspunkt zu gewinnen, darauf beschränken, Beobachtungen über Diffusionsgeschwindigkeiten in Mischkristallsystemen heranzuziehen, deren Komponenten so ähnlich sind, dass gegenseitige chemische Einwirkung ausgeschlossen erscheint. Besonders geeignet erscheinen hierzu die Metalle der Kupfergruppe, die im festen Zustande weitgehende, zum Teil sogar vollständige Mischbarkeit zeigen, ohne Verbindungen zu bilden.

2. Der Zusammenhang zwischen Häufigkeit des Platzwechsels und Diffusionsgeschwindigkeit ergibt sich leicht in folgender Weise.

Wir denken uns einen Mischkristall, der aus zwei Atomarten A (etwa *RaD*) und B (gewöhnliches Blei) aufgebaut ist. Die Atomart A sei in kleiner Konzentration vorhanden. Den Kristall denken wir uns der Einfachheit halber nach dem einfachen kubischen Gitter aufgebaut.

Es sei N_1 die Anzahl A-Atome pro qcm der Gitterebene I, N_2 die entsprechende Anzahl pro qcm der benachbarten Gitterebene II, deren Abstand von I (die Gitterkonstante) die Grösse Δx habe. Bezeichnet man mit α den Bruchteil der Atome, der pro Zeiteinheit seinen Platz mit einem Nachbaratome vertauscht, so ist $\frac{\alpha}{6} N_1$ die Zahl der A-Atome, die pro Zeiteinheit die Einheit des Querschnittes in der Richtung von I nach II passieren. Ebenso ist $\frac{\alpha}{6} N_2$ die Zahl der in umgekehrter Richtung von II nach I wandernden A-Atome. Ist N_1 grösser als N_2, so wird der Diffusionsstrom in der Richtung von I nach II dargestellt durch

$$\frac{dN}{dZ} = \frac{\alpha}{6}(N_1 - N_2),$$

da der Fall des Platzwechsels zwischen A-Atomen wegen seiner ge-

[1]) Doch führte v. Hevesy Versuche nach einer radioaktiven Methode aus zur Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten von *Pb* in festem *Pb* und von *Pb*-Ion in festem $PbCl_2$. Ann. d. Physik **65**, 216 (1921); Ber. d. Wiener Akad., Math.-nat. Kl., Abt. IIa **129**, Heft 6 (1920).

ringen Wahrscheinlichkeit nicht berücksichtigt zu werden braucht. Mit der Masse m des A-Atoms multipliziert ergibt sich

$$\frac{dS}{dZ} = \frac{m\,dN}{dZ} = \frac{\alpha}{6}(N_1 m - N_2 m),$$

wenn $\frac{dS}{dZ}$ die in der Zeiteinheit die Querschnittseinheit passierende Menge von A in Gramm bedeutet. Die Zahl N der Atome pro Quadratzentimeter hängt mit der Konzentration c (Menge von A in Gramm pro ccm) zusammen durch

$$\frac{Nm}{\Delta x} = c,$$

so dass geschrieben werden kann

$$\frac{dS}{dZ} = \frac{\alpha}{6}\,\Delta x \cdot \Delta c$$

wenn $c_1 - c_2 = \Delta c$ gesetzt wird. Wird die rechte Seite mit Δx erweitert, so folgt

$$\frac{dS}{dZ} = \frac{\alpha}{6}\,\Delta x^2 \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x}. \qquad (1)$$

Diese Gleichung ist identisch mit der Diffusionsgleichung, wenn der Diffusionskoeffizient $D = \frac{\alpha}{6}\Delta x^2$ gesetzt wird.

Aus einem gemessenen Diffusionskoeffizienten lässt sich also die Grösse α abschätzen, deren reziproker Wert $\tau = \frac{1}{\alpha}$ die Zeitdauer angibt, während deren die Atome im Mittel an die gleichen Gitterpunkte gebunden bleiben[1]).

3. Von der Temperatur hängt die Diffusionsgeschwindigkeit in festen Körpern in ausserordentlich starkem Masse ab, derart, dass sie meist erst bei Annäherung an den Schmelzpunkt einigermassen beträchtliche Werte erreicht. Tammann und Schönert[2]), v. Hevesy[3])

---

[1]) Streng genommen würde der Diffusionskoeffizient sich als von der Richtung im Kristall abhängig ergeben, ebenso die Leitfähigkeit; ein solcher Einfluss der Richtung besteht nach Beobachtungen von Braun [Wiedem. Ann. **31**, 855], (1887) am *NaCl* auch tatsächlich.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **122**, 27 (1922).

[3]) Ber. d. Wiener Akad., loc. cit.

und Weiss und Henry[1]) verwenden zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit die Formel

$$D = e^{-a+bT}$$

die aber offenbar nur als Interpolationsformel über nicht zu grosse Temperaturintervalle zulässig ist; sie würde ja eine endliche Grösse des Diffusionskoeffizienten beim absoluten Nullpunkt voraussetzen, was kaum denkbar erscheint. Eine besser begründete Gleichung für die Temperaturabhängigkeit lässt sich gewinnen, wenn man von der Vorstellung des Platzwechsels ausgeht und annimmt, dass diejenigen Atome befähigt sind ihren Platz mit dem Nachbaratom zu tauschen, die sich zufällig gerade in einem Schwingungszustand von grösserer als der durchschnittlichen Amplitude befinden. Schwingungen mit kleiner Amplitude wird eine Wahrscheinlichkeit für Eintreten eines Platzwechsels entsprechen, die verschwindend klein, praktisch Null ist. Diese Wahrscheinlichkeit steigt vermutlich in der Umgebung eines kritischen Wertes r_0 sehr rasch auf einen erheblichen Wert an. Dieses Ansteigen der Austauschwahrscheinlichkeit lässt sich am einfachsten annähernd so berücksichtigen, dass Atome mit $r < r_0$ als austauschunfähig betrachtet werden, während solchen mit $r > r_0$ eine bestimmte konstante Austauschwahrscheinlichkeit zugeschrieben wird. Es kommen dann für die Diffusion die Atome in Betracht mit $r > r_0$, deren Zahl gegeben ist durch

$$\frac{dN}{N} = e^{-\frac{E}{kT}},$$

worin E die Energie des schwingenden bzw. rotierenden Atoms von der Amplitude r_0 ist.

Der Bruchteil der pro Zeiteinheit einen Platzwechsel ausführenden Atome und damit der Diffusionskoeffizient wird also gegeben durch

$$D = C \cdot e^{-\frac{E}{kT}}.$$

Unter der Voraussetzung, dass die Assymmetrie der Schwingungen von grösseren Elongationen vernachlässigt werden darf, ist E bestimmt durch $E = a^2 r_0^2$. Diese Voraussetzung ist vielleicht nicht ganz so bedenklich, wie es in Anbetracht des Umstandes scheinen könnte, dass bei einigermassen erheblicheren Amplituden das elastische Kraftgesetz sicher nicht mehr gilt, sondern durch Zusatzglieder mit höheren Potenzen von r ergänzt werden muss. Am Schmelzpunkte, wo die

[1]) Compt. rend. **174**, 292 (1921).

mittlere Amplitude so gross wird, dass sogar der ganze Bau des Gitters zusammenstürzt, beträgt trotzdem der Energieinhalt nur wenige Prozent mehr als dem Dulong-Petitschen Gesetz entspricht, dessen strenge Gültigkeit bekanntlich das elastische Kraftgesetz voraussetzt.

Es wird demnach annähernd

$$D = C \cdot e^{-\frac{a^2 r_0^2}{kT}}.$$

Es liegt nun nahe, den Vorgang der Diffusion mit dem des Schmelzens in Beziehung zu setzen, im Anschluss an die Vorstellung Lindemanns, dass das Schmelzen eintritt, wenn die mittleren Amplituden einen ganz bestimmten Wert (der in einfacher Beziehung zum Abstand der Atomschwerpunkte steht) erreichen. Sei diese für den Schmelzvorgang massgebende Amplitude r_s, so wird $r_0 = b r_s$, worin b einen von 1 vermutlich nicht sehr verschiedenen Zahlenwert haben wird. Der Gesamtenergieinhalt der Atome des festen Körpers beim Schmelzpunkt ist einerseits $a^2 r_s^2$, andererseits $3 k T_s$, also

$$a^2 = \frac{3 k T_s}{r_s^2} = \frac{3 b^2 k T_s}{r_0^2}$$

und

$$D_T = C \cdot e^{-\frac{3 b^2 T_s}{T}} \qquad (2)$$

Diese Formel illustriert in befriedigender Weise das tatsächliche Verhalten der Diffusionsgeschwindigkeit. Sie liefert beim absoluten Nullpunkt $D = 0$. Insofern die Grösse b für verschiedene Stoffe meist nicht sehr verschiedene Werte annehmen wird, also in grober Annäherung als universell betrachtet werden darf, wird, da

$$\frac{D_T}{D_{T_s}} = e^{3 b^2 \left(1 - \frac{T_s}{T}\right)}$$

$\frac{D_T}{D_{T_s}}$, der in Bruchteilen seines Wertes beim Schmelzpunkte gemessene Diffusionskoeffizient, im wesentlichen eine Funktion der „reduzierten" Temperatur $\frac{T}{T_s}$. Die Konstante C wird beim Vergleich verschiedener Stoffe individuelle Werte besitzen. Gegenüber dem grossen Einflusse der Potenz von e spielen aber selbst sehr erhebliche Variationen von C keine allzu grosse Rolle, so dass zu erwarten ist, dass zu gleichen „reduzierten" Temperaturen Diffusionskoeffizienten gehören, die in bezug auf ihre Grössenordnung nicht allzu verschieden sein werden. In der

Tat lautet die allgemeine Erfahrung (wenn man von Fällen absieht, wo es sich nicht lediglich um Platzwechsel handelt, sondern um chemische Einwirkung, wie beispielsweise beim Eindringen von Kohlenstoff in Eisen) dahin, dass normalerweise die Diffusionskoeffizienten bei der Annäherung an den Schmelzpunkt der Beobachtung zugänglich werden. Besonders reichhaltiges Erfahrungsmaterial in dieser Richtung hat Tammann im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Homogenisierung von Mischkristallen gesammelt. Es gilt das freilich nicht allgemein: bei ausnahmsweise grosser Abweichung der Konstanten C von der durchschnittlichen Grössenordnung kann der Diffusionskoeffizient bei gleicher „reduzierter" Temperatur in eine unerwartete Grössenordnung kommen. Berühmt ist das Beispiel der Feldspatschichtkristalle im Granit von Rappakiwi, die scharfe Grenzen der Schichten zeigen, obwohl die Zeit ihrer Bildung geologische Zeiträume zurückliegt und sie auch nach ihrer Entstehung sich sicher lange Zeit unter dem Einflusse hoher Temperaturen befunden haben. Die ausserordentliche Kleinheit der Diffusion, d. h. der Konstanten C in diesem Falle, stimmt aber ausgezeichnet zu den von Day und Allen[1]) beobachteten Erscheinungen beim Schmelzen von Feldspat. Es wurde eine so grosse Trägheit des Schmelzvorganges gefunden, dass die Feststellung eines definierten Schmelzpunktes unmöglich ist. Es ist eben offenbar wegen der Kompliziertheit des Feldspatmoleküls die Austauschwahrscheinlichkeit auch bei Amplituden, die grösser als r_0 sind, ausserordentlich klein, und entsprechend tritt bei einer Temperatur, wo die mittlere Amplitude r_s oder sogar grösser ist, der Zusammenbruch des Gitters nur mit ausserordentlicher Langsamkeit ein. So geben Day und Allen an, dass nach den Resultaten ihrer Schmelzversuche der von ihnen verwendete Albit bei 1125° C. mehrere Wochen gebrauchen würde, um den amorphen Zustand zu erreichen.

4. Über Diffusionskoeffizienten in homogenen festen Systemen bei Fehlen gegenseitiger chemischer Einwirkung und ihre Abhängigkeit von der Temperatur liegt noch wenig experimentelles Material vor. Den besonders wichtigen Fall der Selbstdiffusion hat wie erwähnt v. Hevesy am Beispiel des Bleichlorids und des Bleis behandelt. Er fand für $PbCl_2$ bei $T = 469$ eine Diffusionskonstante $D = 0{\cdot}029$ cm² Tag^{-1} [2]), während für das feste Blei bei $T = 553$ sich aus seinen Versuchen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 1 (1906)

[2]) Ein übrigens auffallend grosser Wert bei Berücksichtigung der Tatsache, dass die Leitung des Stromes nach Tubandt (loc. cit.) praktisch ausschliesslich durch die Cl-Ionen geschieht.

nur eine obere Grenze von 0·0001 feststellen liess. Herr Dr. ing. H. Hellweg hat, um weiteres Material beizubringen, im hiesigen Institut die Messung der Diffusionsgeschwindigkeiten in den Metallen der Kupfergruppe in Angriff genommen und zunächst die Diffusion in Gold-Silber-Mischkristallen untersucht[1]). Während diese Versuche in Gang waren, erschien eine Arbeit von Fraenkel und Houben[2]) über die Diffusion von Gold in Silber. Da die Verfasser nach einer ganz anderen Methode arbeiteten und sich auf eine Temperatur beschränkten, erschien es trotzdem nicht überflüssig, die begonnenen Versuche zu Ende zu führen.

Die Versuche wurden nach der bei Flüssigkeiten üblichen Methode ausgeführt, die bereits von Roberts-Austen[3]) auf feste Stoffe angewendet wurde. Eine Säule, die zu $^1/_4$ ihrer Länge aus einer 10% Gold enthaltenden Gold-Silberlegierung bestand, wurde eine bestimmte Zeit lang auf einer gegebenen Temperatur gehalten und sodann die Verteilung des Goldes längs der Säule analytisch bestimmt. Aus der Zeit und der gefundenen Verteilung ergibt sich der Diffusionskoeffizient.

Die Säule wurde durch Aufgiessen der Legierung auf einen Feinsilberstab hergestellt. Die Legierung wurde durch Zusammenschmelzen abgewogener Mengen der Metalle in einem Tontiegel, der in einem Kryptolofen stand, erhalten; zwecks Erzielung gleichmässiger Konzentration wurde dabei mit einem Quarzstäbchen durchgerührt. Zum Aufgiessen wurde die nötige Menge der erstarrten Legierung in einen trichterartigen Graphittiegel gegeben, dessen Ausflussöffnung durch einen eingeschliffenen Stab aus Bogenkohle geschlossen und geöffnet werden konnte. Der Tiegel wurde im Kryptolofen bis zum Schmelzen der Legierung erhitzt, dann mit Hilfe eines daran befestigten Griffes aus Bandeisen rasch herausgehoben, über die Gussform gebracht und durch Lüften des Verschlussstabes der Guss vorgenommen. Als Gussform diente ein ausgebohrter Zylinder aus Acheson-Graphit, dessen Bohrung im unteren Teil so weit war, dass der Feinsilberstab dicht hineinpasste; der obere Teil, der als Form für die aufgegossene Legierung diente, war etwa 1 mm weiter gebohrt, so dass also die Legierungskappe zunächst etwas dicker ausfiel als der Stab und nachträglich auf dessen Durchmesser abgedreht werden musste. Es erwies sich das als zweckmässig, weil beim Guss am Rande meist Blasen auftreten. Anfangs gelang es nicht, zusammenhängende Säulen her-

[1]) Die Versuche wurden 1921—1922 ausgeführt.
[2]) Zeitschr. für anorg. Chemie **116**, 1 (1911).
[3]) Phil Trans. **187**, 404 (1896).

zustellen, weil die aufgegossene Legierung nicht auf der Oberfläche des Silberstabes haftete. Diese Schwierigkeit liess sich dadurch beheben, dass der Silberstab ebenfalls in einem elektrischen Ofen erwärmt wurde. Durch eine Anzahl Versuche wurde als günstigste Temperatur 800° C. ermittelt. Bei tieferer Temperatur wurde der Kontakt leicht unvollkommen, während bei höherer (etwa 900°) sich teilweises Schmelzen der Oberfläche nicht sicher vermeiden liess. Es gelang so, vollkommen festen Zusammenhalt auf der ganzen Fläche zu bekommen, ohne doch die scharfe Trennungsfläche zu zerstören. Nach längerer Erhitzung trat die Trennungslinie besonders gut erkennbar hervor, da die Rekristallisation in der Legierung etwas anders verläuft als im reinen Silber. Die fertige Säule wurde schliesslich noch durch Abdrehen der Legierung auf das Längenverhältnis der Legierung zum Feinsilber wie 1 : 3 gebracht; dabei war eine Genauigkeit von 0·02 mm leicht zu erreichen.

Vorversuche zeigten bald, dass die Diffusionsgeschwindigkeit ganz wesentlich kleiner ist als nach den Angaben von Roberts-Austen erwartet wurde, der auf Grund halbquantitativer Versuche sagt, dass sie bei 800° C. von derselben Grössenordnung sei wie die von Gold in Blei bei 200°; letztere ist nach seinen Versuchen von der Grösse $D = 0{\cdot}008$ qcm Tag^{-1}, also ziemlich beträchtlich. Da nach den Resultaten der Vorversuche mit wesentlich geringeren Werten zu rechnen war, wurden für die folgenden Versuche möglichst kurze Diffusionszylinder (Länge 8—12 mm) hergestellt; ihr Durchmesser betrug 15 mm.

Angesichts der monatelangen Versuchsdauer war möglichst gute Konstanz der Ofentemperatur von Wichtigkeit. Es wurden Heräusöfen benutzt, die mit Wechselstrom von 110 Volt unter Vorschaltung von Eisendrahtregulierwiderständen zur Temperaturregelung geheizt wurden. Die so erreichte Temperaturkonstanz war recht befriedigend, die Schwankungen erreichten nur wenige Grad (2—3, ganz ausnahmsweise bis 5° um den Mittelwert) und die Pendelungen vollzogen sich so langsam, dass es genügte, die Temperatur alle paar Stunden abzulesen. Die Mitteltemperatur dürfte einen Fehler von nicht mehr als 2° besitzen. Die Temperaturmessung geschah in üblicher Weise mit Platin-Platinrhodiumthermolement, dessen kalte Lötstelle in Wasser von 25° tauchte, und Millivoltmeter. Die Eichung mit Hilfe des Antimonschmelzpunktes (630° C. Tiegelmethode) und des Goldschmelzpunktes (1063° C. Drahtmethode) wurde von Zeit zu Zeit wiederholt.

Zur Versuchsanordnung ist noch zu bemerken, dass die Metallklötzchen ringförmig um die Lötstelle des Thermoelementes lagen; zu ihrer

Aufnahme dienten Ausbohrungen eines Diatomitsteinzylinders; in einer zentralen Bohrung lag das Thermoelement.

Nach Beendigung der Versuche wurden die Klötzchen durch Abdrehen auf der Drehbank vom einen Ende aus in 4 Teile zerlegt, entsprechend je einem Viertel der Gesamtlänge; im folgenden wird mit I die ursprünglich das Gold enthaltende Schicht bezeichnet.

Die 4 Schichten wurden sodann analysiert. Zur Bestimmung kleiner Goldmengen erwies sich die jodometrische Methode nach Gooch und Morley als sehr geeignet. Eine Reihe von Kontrollanalysen ergab einen durchschnittlichen Fehler der Einzelbestimmung von nur 0·0001 g.

Zur Analyse wurde zunächst die Legierung zur Entfernung des Silbers mit chlorfreier Salpetersäure behandelt und dann das zurückgebliebene Gold nach der angeführten Methode bestimmt. Als Titrierflüssigkeit wurde $^1/_{100}$ norm. Thiosulfat verwendet.

Die erhaltenen Werte sind in den Tabellen zusammengestellt. Es bedeutet t die Temperatur in Celsiusgraden, z die Zeit in Tagen, h die Höhe der einzelnen Schicht in Zentimetern; in der letzten Spalte findet

Tabelle 1.

Nr.	Schicht	g *Au*	auf 10000 Teile	$\frac{h}{2\sqrt{Dz}}$
1	I	0·51295	8982	1·50
	II	0·05805	1017	1·50
	III	0·00005	1	1·10
	IV	—	0	—
2	I	0·49980	8745	1·12
	II	0·07165	1254	1·12
	III	0·00005	1	1·10
	IV	—	0	—
3	I	0·50015	8773	1·15
	II	0·06990	1226	1·15
	III	0·00005	1	1·10
	IV	—	0	—
4	I	0·49935	8741	1·12
	II	0·07190	1258	1·12
	III	0·00005	1	1·10
	IV	—	0	—
5	I	0·50000	8756	1·14
	II	0·07100	1243	1·13
	III	0·00005	1	1·10
	IV	—	0	—

$t = 767°$
$z = 156$ Tage
$h = 0·3$ cm

$\frac{h}{2\sqrt{Dz}} = 1·14$

$D = 0·00011$ cm² Tag^{-1}

sich der Wert des Argumentes $\frac{h}{2\sqrt{Dz}}$, wie es sich aus dem Goldgehalt jeder einzelnen Schicht nach der Stefanschen Berechnungsmethode ergeben würde, D ist der Diffusionskoeffizient.

Tabelle 2.

Nr.	Schicht	g *Au*	auf 10000 Teile	$\frac{h}{2\sqrt{Dz}}$
6	I	0·28100	7442	0·55
	II	0·09030	2391	0·55
	III	0·00625	166	0·55
	IV	0·00007	2	0·54
7	I	0·28115	7446	0·55
	II	0·09015	2388	0·55
	III	0·00624	165	0·55
	IV	0·00007	2	0·54
8	I	0·28200	7461	0·56
	II	0·08920	2360	0·56
	III	0·00667	177	0·54
	IV	0·00007	2	0·54
9	I	0·28140	7458	0·56
	II	0·08995	2384	0·56
	III	0·00589	156	0·55
	IV	0·00007	2	0·54

$t = 847°$ $\quad \frac{h}{2\sqrt{Dz}} = 0{\cdot}55$

$z = 157{\cdot}7$ Tage

$h = 0{\cdot}2$ cm $\quad D = 0{\cdot}00022$ cm² Tag^{-1}

Tabelle 3.

Nr.	Schicht	g *Au*	auf 10000 Teile	$\frac{h}{2\sqrt{Dz}}$
10	I	0·27610	7449	0·55
	II	0·08830	2381	0·55
	III	0·00621	168	0·55
	IV	0·00007	2	0·54
11	I	0·25900	7435	0·55
	II	0·08320	2388	0·56
	III	0·00616	177	0·54
	IV	—	—	—
12	I	0·26970	7451	0·55
	II	0·08625	2383	0·55
	III	0·00601	166	0·55
	IV	—	—	—

$t = 916°$ $\quad \frac{h}{2\sqrt{Dz}} = 0{\cdot}55$

$z = 63{\cdot}4$ Tage

$h = 0{\cdot}2$ cm $\quad D = 0{\cdot}00052$ cm² Tag^{-1}

Es ist zu den Zahlen der Tabellen zu erwähnen, dass bei den Versuchen der Tabelle 1 ($t = 767$) die in Schicht III enthaltene Goldmenge sich als so gering erwies, dass es zweckmässiger schien, alle 5 Schichten III gemeinsam zu analysieren; es stellen in dieser Tabelle demnach die unter III aufgeführten Zahlen nicht voneinander unabhängige Werte dar.

Die Werte des Diffusionskoeffizienten sind in der folgenden Tabelle vereinigt.

Tabelle 4.

T	D beob.	D ber.
1189	0·00052	0·00051
1120	0·00022	0·00025
1040	0·00011	0·00010

Die Zahlen der letzten Spalte sind nach der Gleichung

$$\ln D = 3{\cdot}65 - \frac{13370}{T}$$

berechnet.

Die Angaben von Roberts-Austen, nach denen etwa $D = 0{\cdot}008$ bei $T = 1073$ zu erwarten war, fanden sich also nicht bestätigt, sondern die Diffusionskonstante ist etwa 50mal kleiner. Andererseits liegen unsere Werte beträchtlich über den von Fränkel und Houben gefundenen, die als Mittel für $T = 1143$ angeben $D = 0{\cdot}000037$. Der Unterschied dürfte wohl auf die Verschiedenheit der benutzten Methode zurückzuführen sein. Fränkel und Houben hämmerten einen Silberdraht in ein ausgebohrtes Goldblöckchen ein und massen das Vorrücken einer Zone von 6 bzw. 12% Goldgehalt in das Innere des Silberdrahtquerschnitts mit Hilfe der Ätzwirkung von Schwefelammonium. Bei dieser Versuchsanordnung kommt die Diffusionsgeschwindigkeit des Goldes in wenig Silber enthaltenden Legierungen mit in Frage, während bei unsern Versuchen überhaupt nur an Gold verdünnte (Maximum 10%) Mischkristalle vorhanden waren. Aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte die Platzwechselgeschwindigkeit in den hochschmelzenden goldreichen Legierungen erheblich geringer sein. Die Zahlen von Fränkel und Houben beziehen sich also auf einen mit dem unsern nicht streng vergleichbaren Fall. Ausserdem wäre vielleicht denkbar, dass ihre Zahlen etwas zu niedrig ausgefallen sein könnten infolge minder guten Kontaktes, der nur durch Einhämmern hergestellt war, während beim Aufgiessen der molekulare Kontakt auf der ganzen Fläche wohl mit Sicherheit erreicht wird. Die Verfasser

weisen selbst auf diese mögliche Fehlerquelle hin, und auch die einzelnen Messergebnisse, aus denen der obige Mittelwert abgeleitet wurde, lassen angesichts der erheblichen Schwankungen von 0·000078 bis 0·000016 diese Möglichkeit zu[1]).

5. J. Groh und v. Hevesy[2]), die bei dem Versuch die Selbstdiffusion des festen Bleis bei 280° zu messen, nur einen oberen Grenzwert von 0·00001 feststellen konnten, vermuteten, dass Mischkristallbildung vielleicht gleichbedeutend sein könnte mit sehr erheblicher „Auflockerung" des Kristallgefüges, d. h. erhöhter Platzwechselgeschwindigkeit. Die von ihnen zum Vergleich angeführte grosse Diffusionsgeschwindigkeit des Goldes in Blei ist freilich in dieser Hinsicht keineswegs beweisend, da es sich dabei, worauf Tammann[3]) aufmerksam gemacht hat, gar nicht um Diffusion in homogenem System handelt. Gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit von Gold in Silber ist der Unterschied vielleicht nicht so erheblich, wenn freilich nach den Resultaten von Groh und v. Hevesy kein Zweifel besteht, dass im reinen Blei eine wesentlich kleinere Platzwechselgeschwindigkeit besteht als in Silber-Goldmischkristallen. Die häufig beobachtete Erhöhung der elektrolytischen Leitfähigkeit von Salzmischkristallen gegenüber den reinen Komponenten würde gleichfalls als Auflockerung durch die Mischkristallbildung zu deuten sein.

Wir haben einige Versuche angestellt, um zu sehen, ob in der *Cu*-Gruppe die Platzwechselgeschwindigkeit von der Mischkristallzusammensetzung so abhängt, dass mittleren Konzentrationen ein ausgeprägtes Maximum der Beweglichkeit entspricht. Es wurden Zylinder hergestellt aus *Ag*, *Ag* mit 10, 20, 40, 60, 80, 90% *Au* und aus reinem *Au*; Durchmesser 6 mm, Höhe 6 mm. Die beim Abdrehen abfallenden Späne jedes einzelnen Zylinders wurde mit 2% *Cu* eingeschmolzen und in der früher beschriebenen Weise als Kappe auf die Zylinder aufgegossen. Nach Abdrehen auf eine Länge von insgesamt 8 mm und die Dicke der Zylinder erhielt man so eine Reihe von Diffusionskörpern, deren Medium von reinem Gold bis zu reinem Silber variierte, und deren Schicht I jeweils 2% *Cu* enthielt. Zum Schutze des *Cu* vor Verbrennen wurden sie einzeln in evakuierte Quarzröhrchen eingeschmolzen. Sie wurden sodann 2 Monate lang auf 850° C. erhitzt und dann das in Schicht III enthaltene *Cu* analytisch bestimmt.

---

[1]) Ähnliche Schwankungen der Einzelwerte traten auch in nach der gleichen Methode angestellen Versuchen von H. Weiss und P. Henry, Compt. rend. **175**, 1402 (1922), auf.

[2]) Ann. d. Phys. **65**, 216 (1921).

[3]) Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen 1917, S. 36.

Die silberreichen Legierungen wurden mit kochender HNO_3 behandelt, wobei das Gold ungelöst blieb. Aus der filtrierten Lösung wurde das *Ag* als *AgCl* gefällt und abfiltriert. Die Lösung wurde mit einigen Tropfen verdünnter H_2SO_4 versetzt, eingedampft, mit Wasser aufgenommen und das *Cu* elektrolytisch abgeschieden. Bei den goldreicheren Legierungen machte das Lösen einige Schwierigkeit. Die in Form von Drehspänen vorliegende Legierung wurde mit Königswasser behandelt; das sich dabei bildende *AgCl* musste öfter mit wenig NH_3 gelöst werden. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft, mit H_2O und einigen Tropfen verdünnter *HCl* aufgenommen, aufgekocht und das *AgCl* abfiltriert. Das schwach salzsaure Filtrat wurde mit 10 bis 20 ccm kalt gesättigter Oxalsäurelösung auf dem Wasserbade 24 Stunden lang erwärmt, dann mit NH_3 versetzt und das Gold abfiltriert. Die blaue Lösung wurde eingeengt und nach der Vorschrift von Classen und v. Reis[1]) das *Cu* elektrolytisch abgeschieden. Das *Cu* wurde auf einer Kuhlmannschen Wage, die $^1/_{100}$ mg anzeigte, gewogen. Wegen der geringen Menge des niederzuschlagenden Metalls wurde die Elektrolyse in einem Wägegläschen vorgenommen; als Elektroden dienten zwei *Pt*-Drähte. Die Flüssigkeit wurde auf 40° erwärmt und durch einen CO_2-Strom gerührt. Der Endpunkt wurde in üblicher Weise mit Ferrocyankaliumlösung kontrolliert. Den erreichten Genauigkeitsgrad zeigen folgende Probebestimmungen:

Tabelle 5.

Nr.	g Einwage	Darin enthalten g *Cu*	g *Cu* gef.	% Fehler
		Silberreiche Legierungen:		
1	1·3105	0·01480	0·01377	− 5·6
2	1·0038	0·01133	0·01198	+ 5·7
3	0·9545	0·01078	0·01070	− 0·1
		Goldreiche Legierungen:		
4	0·1807	0·00194	0·00182	− 6·2
5	0·3913	0·00398	0·00367	− 7·6
6	0·3844	0·00392	0·00408	+ 4·1
7	0·4429	0·00452	0·00452	± 0
8	0·3038	0·00310	0·00330	+ 7·0
9	0·3851	0·00393	0·00418	+ 6·2
10	0·3136	0·00320	0·00329	+ 2·9
11	0·9784	0·00999	0·01029	+ 3·0
12	0·9543	0·00974	0·01010	+ 3·7

[1]) Rüdesüle, Nachweis.

Die Ergebnisse der Diffussionsversuche enthält die folgende Tabelle, in der die in Schicht III gefundene *Cu*-Menge mit der Gesamtmenge verglichen ist, die aus dem Gewicht der Schicht I und der Zusammensetzung der aufgegossenen Legierung bekannt war.

Tabelle 6.

% *Au*	Gesamtmenge g *Cu*	Schicht III g *Cu*	Schicht III *Cu* in % der Gesamtmenge
0	0·0119	0·00280	23·5
10	0·0128	0·00285	22·2
20	0·0138	0·00260	18·9
40	0·0158	0·00250	15·8
60	0·0177	0·00253	14·3
80	0·0197	0·00170	8·6
90	0·0206	0·00160	7·8
100	0·0189	0·00155	8·2

Es findet also vom reinen Silber bis zum reinen Gold eine kontinuierliche, annähernd lineare Abnahme des *Cu*-Gehaltes statt, ohne Andeutung eines Maximums bei mittleren Konzentrationen. Der Vergleich mit den bei der Gold-Silber-Diffusion erhaltenen Zahlen zeigt übrigens, dass die Diffusion des leichteren *Cu*-Atoms im Silber wesentlich leichter vor sich geht, als die des Goldes; es erscheint daher lohnend, weitere Messungen in dieser Richtung auszuführen.

6. Aus den Bestimmungen des Diffusionskoeffizienten von Gold in Goldsilbermischkristallen lässt sich, wie oben ausgeführt, der Bruchteil der Goldatome berechnen, der pro Zeiteinheit seinen Platz vertauscht, $\frac{1}{\alpha} = \tau$ ist dann die Zeit, während deren im Mittel ein Goldatom demselben Gitterpunkt angehört.

Für den Schmelzpunkt ergibt die Extrapolation $D = 9 \cdot 10^{-4}$ ccm Tag^{-1}. Wenn wir der Anschaulichkeit halber als Zeiteinheit die Dauer einer Eigenschwingung eines *Ag*-Atoms einführen, so wird $D = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-21}$, da die Schwingungszahl für *Ag* $4{\cdot}4 \cdot 10^{12}$, die neue Zeiteinheit also $4{\cdot}4 \cdot 10^{12} \cdot 8{\cdot}6 \cdot 10^{4}$ mal kleiner ist. Nach Gleichung (1) S. 149 ist

$$\alpha = \frac{6D}{\Delta x^2}.$$

Die Grösse von Δx berechnet sich aus $\Delta x^3 \cdot N = V$, wenn V das Atomvolum ist.

Es ergibt sich $\alpha = 2 \cdot 10^{-5}$ oder $\tau = 5 \cdot 10^{4}$, d. h. die *Ag*-Atome führen nahe unterhalb des Schmelzpunktes im Mittel 50000 Schwingungen aus, bevor sie ihren Platz vertauschen; immerhin ist doch der

kinetische Zustand so lebhaft, dass ein Atom pro Sekunde 10^8mal seinen Platz wechselt.

Für Zimmertemperatur ($T = 300°$) liefert die Extrapolation mit Hilfe der empirischen Gleichung (S. 157) den Wert $D = 10^{-19}$ cm² Tag^{-1}; daraus folgt $\tau = 1000$ Tage, d. h., das Atom bleibt im Mittel jahrelang an seinem Platz, bevor es seinen Platz verändert.

Für etwa 200° C. ($T = 500$) ergibt sich $D = 10^{-10}$ cm² Tag^{-1}, $\tau = 0{\cdot}1$ Sekunde. Diese Schätzungen stimmen überein mit den Erfahrungen Tammanns bei seinen Untersuchungen über den Angriff auf *Ag* einwirkender chemischer Agenzien auf *Ag*-*Au*-Mischkristalle. Die von ihm beobachtete Schutzwirkung der Goldatome, die nur eintreten kann, so lange in der Beobachtungszeit kein merklicher Platzwechsel stattfindet, ist bei Zimmertemperatur so ausgeprägt, dass die Einwirkungsgrenzen selbst bei jahrelanger Einwirkung der Reagentien scharf festzustellen sind. Dagegen ist bei 100° C. die Platzwechselgeschwindigkeit bereits gross genug, damit Salpetersäure im Laufe eines Tages wägbare Mengen *Ag* aus Mischkristallen, deren *Ag* durch *Au* bei Zimmertemperatur vollkommen geschützt ist, herauslösen kann.

7. Der Zahlenwert b in der Annäherungsgleichung

$$D = Ce^{-\frac{3b^2 T_s}{T}}$$

folgt durch Vergleich mit der empirischen Formel (S. 157) $b = 1{\cdot}9$ für *Ag*-*Au*-Mischkristalle, also tatsächlich von der Grössenordnung 1, wie zu erwarten, da b das Verhältnis der Minimalamplitude darstellt, unterhalb deren kein Platzwechsel eintreten kann, zu der Amplitude, die die Atome beim Schmelzpunkt durchschnittlich besitzen. Abgesehen davon, dass eine genaue Übereinstimmung schon deshalb nicht zu erwarten ist, weil Gleichung (2), S. 151, nur eine Annäherung darstellen kann, ist es durchaus wahrscheinlich, dass $r_0 > r_s$ ist, denn der Zusammenbruch des Gitters kann natürlich schon eintreten, wenn ein wesentlich kleineres r vom Durchschnitt der Atome erreicht ist, als dasjenige ist, dessen Erreichung einem ganz geringfügigen Bruchteil der Atome den Platzwechsel ermöglicht. Es hängt hiermit die Erscheinung zusammen, dass die Diffussionsgeschwindigkeit im festen Zustande beim Schmelzpunkt nur ein kleiner Bruchteil ihres Wertes in der Schmelze zu sein pflegt.

8. Bei dem fast völligen Mangel an Daten bezüglich Diffusionsgeschwindigkeiten im festen Zustand ist es besonders zu begrüssen, dass wenigstens für die Salze eine zweite experimentelle Methode existiert, die einen Rückschluss auf die Fähigkeit der Atome, ihre Plätze zu

vertauschen, gestattet, die Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit[1]). Der Fall liegt allerdings bei den Salzen insofern komplizierter als bei den Metallen, als hier zwei verschiedene Arten von Teilchen zu berücksichtigen sind, die positiven und die negativen Ionen, denen eine unter sich verschiedene Beweglichkeit im Gitter zukommen kann; und nach den wichtigen Untersuchungen von Tubandt[1]) über die Überführungsverhältnisse bei der Elektrolyse fester Salze ist dieser Unterschied in den bisher studierten Fällen sogar so gross, dass die Beweglichkeit des einen Ions gegenüber der des andern vernachlässigbar klein ist. So wird nach Tubandt der Strom in den Silberhaloiden, sowie Cu_2S und Ag_2S praktisch ganz vom Kation, in den Bleihaloiden vom Anion geleitet. Dabei können die Beweglichkeiten in manchen Fällen ausserordentlich grosse Werte erreichen. Das reguläre Silberjodid leitet im festen Zustande besser als im geschmolzenen, ähnlich grosse Zahlen erhält man für die Leitfähigkeit von α-Cu_2S, und die Leitfähigkeit des α-Ag_2S oberhalb des Umwandlungspunktes (179° C.) ist sogar so gross, dass man eine Beweglichkeit des *Ag*-Ions daraus berechnet, die 200 mal so gross ist als in einer wässerigen *Ag*-Ionenlösung[2]). In diesen Fällen würde, wie eine Überschlagsrechnung lehrt, die Zeit, während der ein diffundierendes Atom an den gleichen Gitterpunkt gebunden bleibt, von der Grössenordnung der Dauer einer Eigenschwingung oder kleiner sein; d. h., es hat dann keinen Sinn mehr von Bindung an einen Gitterpunkt zu sprechen, sondern das Gitter wird nur von der andern Ionenart gebildet, während die bewegliche Art frei zirkuliert, allerdings dabei doch nach Ausweis der spezifischen Wärme immer noch im Mittel den normalen Betrag an potentieller Energie besitzend. Es wäre freilich denkbar, dass die durch Leitfähigkeitsmessungen festgestellte Beweglichkeit keine wahre, sondern durch eine Art „Grotthus sche“ Leitfähigkeit vorgetäuschte wäre. Um diese, wenn auch vielleicht nicht sehr wahrscheinliche Möglichkeit zu prüfen, hat Herr O. Kahn im hiesigen Laboratorium Versuche über die Diffusionsgeschwindigkeit in Cu_2S-Ag_2S-Gemischen bei 200° C. unternommen, deren bisheriges Ergebnis schon zeigt, dass es sich um eine wahre grosse Beweglichkeit des Kations handelt; der Diffusions-

[1]) Die Leitfähigkeit der Salze hat G. v. Hevesy in mehreren interessanten Arbeiten zur Beurteilung der Beweglichkeit der Ionen im Gitter herangezogen. Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 337 (1922); Zeitschr. f. Physik **10**, 80, 84 (1922).

[1]) Loc. cit.

[2]) Baedeker, Ann. d. Physik **22**, 258 (1907); C. Tubandt, Zeitschr. f. anorg. Chemie **115**, 105 (1921).

koeffizient des *Ag* in Cu_2S, das einige Prozent Ag_2S beigemischt enthält, ist von der Grössenordnung 1 cm^2 Tag^{-1}. Die Geschwindigkeit der Diffusion des *Se*-Ions in Cu_2S-Cu_2Se-Gemischen dagegen war bei der gleichen Temperatur unmessbar klein ($D < 5 \cdot 10^{-6}$ cm^2 Tag^{-1}). Die Versuche werden fortgesetzt und sollen auch auf andere Salze ausgedehnt werden.

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ folgt einem Exponentialgesetz, da die $\lg \varkappa - \frac{1}{T}$-Kurven gerade Linien[1]) darstellen. Es gilt also

$$\varkappa = C \cdot e^{-\frac{B}{T}}.$$

In Tabelle 7 sind die Daten[2]) für eine Reihe von genauer untersuchten Salzen zusammengestellt. Dieselben sind geordnet in der

Tabelle 7.

Salz	T_s	A	B	b	C
$AgJ_{hex.}$	—	—	9500	—	$3{\cdot}0 \cdot 10^6$
$AgJ_{reg.}$	825	0·85	610	0·5	5·6
$AgBr$	695	5	10300	2·22	$1{\cdot}5 \cdot 10^6$
$AgCl$	728	30	11100	2·25	$5{\cdot}1 \cdot 10^5$
TlJ	709	100	8100	1·96	$5{\cdot}0 \cdot 10^2$
$TlBr$	730	130	9900	2·13	$5{\cdot}1 \cdot 10^3$
$TlCl$	700	160	10300	2·22	$1{\cdot}6 \cdot 10^4$
$NaCl$	1083	3000	23000	2·66	$1{\cdot}4 \cdot 10^6$
KCl	1051	9000	24300	2·77	$1{\cdot}7 \cdot 10^6$
$NaNO_3$	591	20000	10300	2·4	$1{\cdot}3 \cdot 10^3$
KNO_3	603	20000	7800	2·08	7
$AgNO_3$	482	23000	16000	3·0	$7 \cdot 10^9$

[1]) Vgl. E. Rasch und F. W. Hinrichsen, Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 41; R. Ambronn, Ann. d. Physik, **58**, 139; A. Benrath und K. Drehkopf, Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 57 (1921). In einigen Fällen zeigen die Kurven eine Krümmung in dem Sinn, dass bei Annäherung an den Schmelzpunkt $\lg \varkappa$ steiler ansteigt. Eine solche Abweichung von der einfachen Formel kann verschiedene Ursachen haben; in den angeführten Fällen ist sie äusserst gering.

[2]) Bezüglich der Daten vgl. Tubandt und Lorenz, loc. cit.; A. Benrath und Wainoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 257 (1911); A. Benrath, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 693 (1908); G. v. Hevesy, Zeitschr. f. Physik **10**, 80 (1922). Letzterer fand am Beispiel des $NaNO_3$, dass die Leitfähigkeit eines einheitlichen Kristalls wesentlich geringer ist als die eines Kristallitenaggregats; offenbar sind die Ionen in den Grenzflächen wesentlich austauschfähiger. Übrigens verschwindet die Differenz beim Schmelzpunkt. Die Messreihe von v. Hevesy am Kristallitenaggregat stimmt sehr gut zu den Zahlen Benraths. Alle übrigen verwendeten Zahlen beziehen sich ebenfalls auf nicht einheitliche Kristalle.

Reihenfolge ihres „Auflockerungsgrades A“ beim Schmelzpunkt. Hierunter versteht v. Hevesy, der diesen Begriff eingeführt hat, das Verhältnis von Leitfähigkeit der Schmelze und der des festen Stoffes am Schmelzpunkt. Unter B und C sind die Konstanten der obigen Gleichung aufgeführt, die Spalte unter b schliesslich enthält das früher definierte Verhältnis der Amplitude, bei der das Ion zum Platzwechsel frei ist, zu dem Mittelwert der Amplitute beim Schmelzpunkt. Es erscheint mir zweckmässig, auch die beiden Konstanten B bzw. b und C zur Charakterisierung der Auflockerungstendenz heranzuziehen neben der Grösse[1]) des beim Schmelzpunkt erreichten Betrags der Auflockerung, auch aus dem Grunde, weil für einen Stoff wie hexagonales AgJ, das sich längst vor Erreichung seines Schmelzpunktes in die reguläre Modifikation umwandelt, sich gar kein Wert für A angeben lässt, wohl aber für B und C. Der bei der „übereinstimmenden“ Temperatur des Schmelzpunktes herrschende Auflockerungsgrad ergibt sich aus dem gemeinsamen Einfluss der Grösse b und C; da C immerhin für die meisten Fälle nur um etwa drei Zehnerpotenzen nach beiden Seiten um einen Mittelwert schwankt, so wird auch für andere Temperaturen der Betrag des Auflockerungsgrades in der Hauptsache durch den Exponenten von e, also durch B bzw. b bestimmt sein. Der absolute Betrag der Leitfähigkeit steht daher im wesentlichen in der einfachen Beziehung zu ihrem Temperaturkoeffizienten, dass $\frac{d\varkappa}{dT}$ um so kleiner, je grösser $\varkappa$ ist, eine Beziehung, die übrigens, wie kürzlich W. Biltz[2]) gezeigt hat, nicht auf das Gebiet der festen Salze beschränkt ist, sondern auch für Schmelzen und Lösungen, ja auch für die metallische Leitfähigkeit gilt. Besonders anschaulich ist der Vergleich zwischen dem hexagonalen und regulären AgJ. Die reguläre Modifikation ist einer der besten elektrolytischen Leiter; beim Schmelzpunkte ist die Beweglichkeit des Ag-Ions sogar grösser als in der Schmelze, und dem entspricht der exzeptionell kleine Wert von B bzw. b. Die hexagonale Modifikation dagegen leitet beim Umwandlungspunkte ($T = 417{\cdot}7$) etwa 4000 mal schlechter als die reguläre,

[1]) v. Hevesy, loc. cit., hat an einigen Salzen einen Parallelismus konstatiert zwischen $\frac{1}{A}$ und der Arbeit, die nötig ist, um die Ionen in den ungeladenen Zustand zu bringen; dieser Zusammenhang scheint bei den Bleihaloiden nicht zu bestehen, wo die Leitfähigkeit vom PbA_2 bis zum PbJ_2 stark absinkt (C. Tubandt und S. Eggert, Zeitschr. f. anorg. Chemie **110**, 196 (1920). Auch $AgNO_3$ fällt heraus, wie v. Hevesy selbst betonte.

[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **133**, 306 (1924).

gleichzeitig ist auch sein B-Wert 15 mal grösser. Ähnlich geringe Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit (und der Diffusionskoeffizienten) wie dem regulären AgJ dürften auch dem α-Ag_2S und -Cu_2S[1]) zukommen.

Der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie sind wir für Überlassung von Mitteln zur Durchführung der Versuche zu grösstem Dank verpflichtet.

[1]) Tatsächlich scheinen Leitfähigkeitsmessungen von K. Bornemann und G. von Rauschenplat [Metallurgie **9**, 515 (1912)] für Cu_2S zwischen 500° und 1100° C. sogar eine geringe Abnahme von $\varkappa$ mit steigender Temperatur zu ergeben.

Hannover, Elektrochemisches Institut d. Techn. Hochschule,
April 1924.

Die chemischen Konstanten von Chlor, Brom und Jod im ein- und zweiatomigen Zustand.

Von

Kurt Wohl.

(Aus dem Physik.-chem. Institut der Universität Berlin.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 24. 3. 24.)

Über die Ergebnisse dieser Abhandlung habe ich auf der Hauptversammlung der deutschen Bunsengesellschaft (Mai 1923) kurz berichtet.

Über die chemische Konstante des einatomigen Jods haben Stern[1]), Nernst[2]) und Braune[3]) Berechnungen angestellt mit dem Ergebnis, dass sie, wie letzterer zusammenfassend angibt, anscheinend um 0·3 oder mehr höher liegt als der theoretische Wert $-1{\cdot}59 + 1{\cdot}5 \log M$[4]) — wo M das Molekulargewicht bedeutet —, vorausgesetzt, dass nicht in der Verdampfungswärme oder der spezifischen Wärme des festen Jods unerwartet grosse Fehler enthalten sind. Bezüglich der chemischen Konstanten des einatomigen Broms hat Braune[5]) eine ähnliche Abweichung wahrscheinlich gemacht. Henglein[6]) findet neuerdings für die chemischen Konstanten von einatomigem Chlor und Brom

---

[1]) Ann. d. Physik (4) **44**, 497 (1914).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 185 (1916).

[3]) Braune und Ramstetter, Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 480 (1922).

[4]) Physik. Zeitschr. **14**, 629 (1913).

[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **111**, 109 (1920) und Zitat 3.

[6]) Zeitschr. f. Physik **12**, 245 (1922); Zeitschr. f. anorg. Chemie **123**, 137 (1922) und Henglein, Rosenberg und Muchlinski, Zeitschr. f. Physik **11**, 1 (1922).

Werte, die mit den theoretischen in bestem Einklange sind, und gibt Zahlen für die chemischen Konstanten von zweiatomigem Chlor, Brom und Jod an.

Chlor.

Ich habe für die Dissoziation von Chlor in die Atome nach der Explosionsmethode die Formel gefunden[1]):

$$\log Kp_{Cl_2} = \frac{-57000}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}5 \log T - \frac{Fs}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}366. \qquad (1)$$

Darin ist der Druck in Atm. gerechnet; die Molarwärme des atomaren Chlors bei konstantem Druck ist zu $\frac{5}{2} R$ angesetzt, die des molekularen Chlors zu

$$Cp_{Cl_2} = \frac{7}{2} R + Cs, \qquad (2)$$

wenn Cs der auf die Schwingungen im Chlormolekül entfallende Anteil der Molarwärme ist und, um die Unstarrheit des Chlormoleküls näherungsweise zu berücksichtigen, dargestellt wird durch eine Einsteinfunktion für 2·2 (anstatt 2) Freiheitsgrade mit $\beta\nu = 902$. Fs in Gleichung (1) ist gleich

$$T\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T Cs\,dT$$

und gibt die freie Energie der Schwingung wieder. Für die Konstante $J = 1{\cdot}366$ der Gleichung (1) gilt somit

$$J = 2\,i_{Cl} - i'_{Cl_2}, \qquad (3)$$

wo i_{Cl} die wahre chemische Konstante des einatomigen Chlors und i'_{Cl_2} die chemische Konstante des zweiatomigen Chlors im normalen Zustande ist, die für den hier vorliegenden Fall Gültigkeit hat, dass die benutzte Formel der spezifischen Wärme beim abs. Nullpunkt zu dem Wert $\frac{7}{2} R$ führt, ohne bei höherer Temperatur ein konstantes Zusatzglied zu erfordern. i_{Cl} folgt also unmittelbar aus Gleichung (3), wenn i'_{Cl_2} bestimmt ist.

Der Weg, i'_{Cl_2} aus dem Dampfdruck festen oder flüssigen Chlors zu berechnen, ist vorläufig verschlossen, da die spezifischen Wärmen der Kondensate nicht mit ausreichender Genauigkeit gemessen sind. Dagegen liegen alle erforderlichen Daten vor, um i'_{Cl_2} aus den elektro-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 36 (1924).

motorischen Kräften der Bildung von $AgCl$, $HgCl$ und $PbCl_2$ aus gasförmigem Chlor und den Metallen zu berechnen. Die Daten festen und flüssigen Chlors werden auf diese Weise gar nicht gebraucht. Setzt man den gefundenen Mittelwert von i'_{Cl_2} in Gleichung (3) ein, so ist also der resultierende Wert i_{Cl} durch Kombination der Gleichung (1) mit drei Gleichgewichten für Cl_2 gewonnen.

Die Bildungswärme von 1 Mol $AgCl$ bei Zimmertemperatur und konstantem Druck beträgt 30510 cal.[1]), die EK bei 295·4° abs. und 1 Atm. Chlordruck ist gleich 1·1301 Volt[2]). Die Bildungswärme von $HgCl$ unter gleichen Umständen ist 31820, die EK bei 298° und Chlordruck von 1 Atm. 1·0843 Volt[3]). Die Wärmetönung der $PbCl_2$-Bildung bei konstantem Druck und Zimmertemperatur ist 85700[4]), ihre EK lässt sich durch Kombination der Chlorsilberkette mit der Kette $Ag \mid AgCl \mid PbCl_2 \mid Pb$[5]) sowie aus der entsprechenden Kombination mit Hg an Stelle von Ag[6]) übereinstimmend zu 1·623 Volt bei 290° und 1 Atm. Chlor berechnen. Auch die Wärmetönungen der fünf fraglichen Reaktionen stehen in bester Übereinstimmung. Die spezifischen Wärmen der Kondensate sind von H. Miething[7]) tabelliert.

Die für die Berechnung von i'_{Cl_2} in Frage kommenden Formeln sind

$$2 \cdot 23046 \cdot e = -4{\cdot}571\, T \log p, \tag{4}$$

wenn e die EK und p den Dissoziationsdruck des Metallchlorids bedeuten, und

$$\left.\begin{aligned} \log p = \frac{-2\,Q}{4{\cdot}571\,T} + \frac{3{\cdot}5}{2{\cdot}303} + 3{\cdot}5 \log T \\ + \frac{1}{4{\cdot}571}(Ss + 2\,S_{\text{Met.}} - 2\,S_{\text{Chlorid}}) + i'_{Cl_2}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Q ist die Bildungswärme von 1 Äquivalentgewicht Metallchlorid bei der Temperatur T, Ss die Entropie der Schwingung von 1 Mol Cl_2, und $S_{\text{Met.}}$ und S_{Chlorid} die Entropien von 1 Äquivalentgewicht Metall oder Chlorid. Damit ergibt sich

---

[1]) Koref und Braune, Zeitschr. f. anorg. Chemie **87**, 175 (1914); L. Wolf, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 19 (1914).

[2]) L. Wolf, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 19 (1914).

[3]) L. Wolf, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 19 (1914).

[4]) Koref und Braune, Zeitschr. f. anorg. Chemie **87**, 175 (1914).

[5]) Brönsted, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 668 (1906).

[6]) Brönsted, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 754 (1913); Babinski, Diss., Leipzig 1906.

[7]) Diss., Berlin 1918.

$$i'_{Cl_2}(AgCl) = +2{\cdot}13$$
$$i'_{Cl_2}(HgCl) = +1{\cdot}81$$
$$i'_{Cl_2}(PbCl_2) = +1{\cdot}95$$
$$\text{Mittel: } +1{\cdot}96.$$

So folgt aus Gleichung (3)

$$i_{Cl\ \text{get.}} = +1{\cdot}66$$
$$i_{Cl\ \text{theor.}} = +0{\cdot}73$$
$$\text{Diff. } +0{\cdot}93.$$

Fehlerrechnung.

Die Q-Werte in Gleichung (5) sind auf 100 cal. genau, die Grössen $S_{\text{Met.}}$ und S_{Chlorid} sind auf 2% sicher, die EKK sind auf mindestens 0·001 Volt genau gemessen, das gibt für die Einzelwerte von i'_{Cl_2} einen maximalen Fehler von (in obiger Reihenfolge)

$$0{\cdot}15 + 0{\cdot}25 + 0{\cdot}03 = \pm 0{\cdot}43.$$

Die Zahl 0·25 gilt für den sehr unwahrscheinlichen Fall, dass die spezifischen Wärmen von Metall und Chlorid in entgegengesetzter Richtung maximal vom wahren Wert abweichen. Die Unidealität des Chlors braucht nicht berücksichtigt zu werden, da die EKK unter einem Chlordruck von maximal 0·056 Atm. gemessen sind. Gleichung (2) führt für die spezifische Wärme des Chlors bei 18° C. zu dem Wert 7·99, während bei 1 Atm. Cp zu 8·1 gemessen ist[1]), und nach der Berthelotschen Zustandsgleichung sich 7·93 für ideales Chlor berechnet (vgl. weiter unten). Der Abfall der Schwingungswärme ist mit einer gewissen Willkür behaftet; nach Formel (2) ist die Schwingungswärme ähnlich wie nach der Annahme von Trautz[2]) bereits bei 100° abs. praktisch gleich Null. $\frac{Ss}{4{\cdot}571}$ in Gleichung (5) hat den Wert 0·095; der durch dieses Glied bewirkte Fehler von i'_{Cl_2} ist also sicher nicht grösser als 0·03. Für i_{Cl} fällt diese Unsicherheit fort, da die in i'_{Cl_2} steckenden Grössen, die sich auf Cp_{Cl_2} unterhalb der Zimmertemperatur beziehen, durch die entsprechenden Grössen in Gleichung (1) kompensiert werden. Die grösste Abweichung der berechneten Einzelwerte von i'_{Cl_2} voneinander beträgt 0·32. Der maximale Fehler des Mittelwertes **+ 1·96** von i'_{Cl_2} ist also **± 0·26 ± 0·03**, wobei sich 0·03 auf die spezifische

[1]) Landold-Börnstein (1923), besonders Partington, Physik. Zeitschr. **15**, 601 und 775 (1914).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **122**, 81 (1922).

Wärme gasförmigen Chlors bezieht; das bedeutet [Gleichung (3)] für i_{Cl} die halbe Fehlergrenze, also $\pm 0{\cdot}13$.

Gleichung (1) der Chlordissoziation lässt sich auch schreiben

$$\log Kp = \frac{-Q}{4{\cdot}571\,T} + \frac{1{\cdot}5}{2{\cdot}303} + 1{\cdot}5 \log T - \frac{Ss}{4{\cdot}571} + 1{\cdot}366. \quad (6$$

Darin ist Q die mittlere Wärmetönung im Gebiet der Explosionstemperaturen (1335 bis 1970° abs.). Die Fehlergrenze für Q ist ± 2000 cal.; das macht für die Integrationskonstante C $\pm 0{\cdot}265$ aus, vorausgesetzt, dass Kp festgehalten wird. Die Chlordissoziation ist aber (loc. cit.) aus dem Produkt Dissoziationswärme $\times$ Dissoziationsgrad ermittelt worden, und Tabelle 2 daselbst zeigt, dass die beiden Faktoren sich stets entgegengesetzt ändern. Daher beträgt die entsprechende Schwankung von C nur $\pm 0{\cdot}17$. Wenn hier mit einer Fehlergrenze von $\pm 0{\cdot}26$ gerechnet wird, so ist die Unsicherheit der Dissoziationsdaten also wahrscheinlich schon zu hoch bewertet. Von dem Gliede Ss hat nur der oberhalb Zimmertemperatur liegende Anteil auf i_{Cl} Einfluss. Dieser ist ausser durch die auf etwa 1% sichere spezifische Wärme des Chlors bei Zimmertemperatur festgelegt durch die nach der Explosionsmethode bestimmte mittlere Molarwärme Cm des Chlors bei konstantem Volumen (loc. cit.), die bei 1335° den Wert $6{\cdot}83 \pm 1{\cdot}3$% und bei 1970° den Wert $6{\cdot}93 - 1{\cdot}6 + 2{\cdot}5$% hat. Diese Werte verlangen einen steilen Anstieg der wahren Molarwärme bei mittleren Temperaturen, etwa so, wie ihn Gleichung (2) und Fig. 1 wiedergeben. Eine Verkleinerung von Ss vermindert auch i_{Cl}. Daher hat die untere Fehlergrenze von Ss besonderes Interesse; zu deren Berechnung wurde Cm_{Cl_2} bei 1335° um 2% und Cp bei Zimmertemperatur ebenfalls um 0·13 cal. kleiner angesetzt, als Gleichung (2) fordert, und ein linearer Anstieg von Cp im Zwischengebiet angenommen. Damit vermindert sich das Glied $\frac{Ss}{4{\cdot}571}$ um 0·08. Die obere Fehlergrenze schätze ich ebenso hoch ein. Der maximale Fehler von C in Gleichung (1) beträgt somit $0{\cdot}26 + 0{\cdot}08 = 0{\cdot}34$; das macht für i_{Cl} die Hälfte aus, also $\pm 0{\cdot}17$. Rechnet man die von i'_{Cl_2} herrührende Schwankung hinzu, so folgt

$$i_{Cl} = +1{\cdot}66 \pm 0{\cdot}30.$$

Die chemische Konstante des einatomigen Chlors ist demnach wahrscheinlich um 0·93, mindestens aber um 0·63 höher als der theoretische Wert.

Mit der Gleichung der Chlordissoziation von Henglein ($U_0 = 54000$) (loc. cit.) berechnen sich dieselben Werte für i_{Cl} wie mit Gleichung (1).

Mit den Dissoziationsdaten von Trautz ($U_0 = 70000$) (loc. cit.) würde doch eine viel grössere chemische Konstante für Cl folgen, als hier angegeben ist. (Über die Berechnungen beider Autoren vgl. weiter unten.)

Es wäre denkbar, dass die Gleichgewichtsmessung am Chlor bei hoher Temperatur durch Nebenreaktionen gefälscht sei, und aus diesem Grunde i_{Cl} zu hoch erscheine. Doch erfordert zunächst die Spaltung von Cl_2 in Cl^+ und Cl^- oder die Abgabe eines Elektrons durch Cl_2 oder Cl viel zu hohe Energiebeträge, um bei den Messtemperaturen schon eine Rolle zu spielen, und die Möglichkeit einer Bildung von Cl_3, der einzigen sonst in Frage kommenden Nebenreaktion, lässt sich mit Hilfe der Nernstschen Näherungsformel überschlagen: Für die Reaktion $2\,Cl_3 = 3\,Cl_2 + Q$ mit der Gleichgewichtskonstanten $\frac{p^2_{Cl_3}}{p^3_{Cl_2}}$ gilt

$$\left.\begin{aligned} \log Kp = \frac{-Q_0}{4{\cdot}571\,T} - 1{\cdot}75 \log T \\ + \frac{1}{4{\cdot}571}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T \Sigma\nu\,(Cp - 3{\cdot}5)\,dT + \Sigma\nu c, \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

wenn man die Cp-Werte durch Funktionen ausdrückt, die bei $T = 0$ den Wert 3·5 annehmen. Für Q_0 wähle ich den denkbar kleinsten Wert, nämlich 0, dessen Unwahrscheinlichkeit daraus erhellt, dass die Zerfallswärme von 2 Mol Ozon 68000 cal. beträgt. Die konventionelle chemische Konstante c_{Cl_2} ist zu 3·1 bestimmt, für c_{Cl_3} nehme ich den extrem hohen Wert 4·0 an. (Die konventionelle chemische Konstante des Ozons ist nach Riesenfeld und Beja[1]) nur um 0·1 höher als die von Sauerstoff, nämlich gleich 2·9.) Das Doppelintegral der Formel (7) ist auch bei Annahme einer extrem hohen spezifischen Wärme für Cl_3 noch bei der höchsten Explosionstemperatur negativ. Es möge hier vernachlässigt werden. Unter diesen Voraussetzungen muss der Bildungsgrad von Cl_3 einen maximalen, und zwar sicher viel zu hohen Wert annehmen. Er bleibt dennoch auch nach dieser Rechnung unter den Bedingungen der Explosionsversuche ($T = 1335$ bis 1970°, Partialdruck von Cl_2 etwa 3 Atm., Dissoziationsgrad von Cl_2 in Cl maximal 16 %) stets unterhalb 0·1 % des Chlorpartialdrucks und ist demnach zu vernachlässigen. Unter den Versuchsbedingungen von v. Wartenberg und Henglein[2]) vollends ($T = 985$ bis 1151°, Gesamt-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **132**, 179 (1923).
[2]) Ber. **1922**, 1003.

druck etwa 0·01 mm), aus denen Henglein[2]) sehr nahe die gleichen Dissoziationsdaten errechnete, die sich nach der Explosionsmethode ergeben, hat der Partialdruck von Cl_3 maximal den verschwindenden Wert von $2 \cdot 10^{-8}$ mm. Aber auch ganz abgesehen von den Forderungen der Nernstschen Näherungsformel beweist die Tatsache, dass bei grössenordnungsmässig verschiedenen Drucken alle Dissoziationsdaten sich zu nahe übereinstimmenden Werten ergeben, dass in keinem Falle Cl_3 in merklicher Menge auftritt; denn da die Cl_3-Bildung entgegengesetzt druckabhängig ist wie die Cl-Bildung, müsste sie bei den hohen Drucken der Explosionsversuche viel stärker ins Gewicht fallen als bei den kleinen Drucken der manometrischen Messung. Quantitativ möchte ich die letztere Überlegung erst für den analogen, aber weniger krass liegenden Fall beim Jod durchführen — wo sowohl die Abweichung der chemischen Konstanten vom theoretischen Wert als die Druckunterschiede zwischen den beiden ausgeführten Messreihen kleiner sind als beim Chlor und zudem die Bildung eines dreiatomigen Moleküls die grössere chemische Wahrscheinlichkeit besitzt —, da eine Umrechnung der Explosionsversuche unter wechselnden hypothetischen Annahmen äusserst umständlich wäre.

Die Gültigkeit des Nernstschen Wärmesatzes wird übrigens durch der Diskrepanz von i_{Cl} mit dem theoretischen Wert nicht berührt. Im Gegenteil stellt die gute Übereinstimmung der aus drei heterogenen Gleichgewichten berechneten Werte von i'_{Cl_2} eine Bestätigung des dritten Hauptsatzes für Cl_2 und zugleich auch für Cl dar. Denn durch Kombination dieser Gleichgewichte mit dem der Chlordissoziation unter Verwendung nur des zweiten Hauptsatzes findet man natürlich Dissoziationsdrucke einatomigen Chlors über den betreffenden Kondensaten, aus denen auch übereinstimmende Werte der chemischen Konstanten von Cl folgen.

Mit Hilfe von i'_{Cl_2} lässt sich aus dem Verdampfungsgleichgewicht des festen Chlors die Entropie des Bodenkörpers ermitteln, eine Grösse, die weiterhin gebraucht wird[3]). Die Dampfdruckgleichung lautet

$$\log p = \frac{-\lambda}{4{\cdot}571\,T} + \frac{3{\cdot}5}{2{\cdot}303} + 3{\cdot}5 \log T + \frac{Ss}{4{\cdot}571} - \frac{S_{Cl_2}}{4{\cdot}571} + i'_{Cl_2}, \qquad (8)$$

---

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **128**, 137 (1922).

[3]) Die Berechtigung hierzu (das heisst die Überzeugung von der Gültigkeit des Nernstschen Wärmesatzes auch für die Reaktion Metall + Chlor fest = Chlorid) nehme ich von dem analogen Fall beim Jod, wo die spezifische Wärme des festen Elementes gemessen ist.

wo λ die Verdampfungswärme und S_{Cl_2} die Entropie von 1 Mol festem Chlor bei der Temperatur T bedeuten. Beim Schmelzpunkt ($T = 170{\cdot}0°$) wird $\frac{Ss}{4{\cdot}571} = 0{\cdot}015$, eine Grösse, deren mögliche Schwankung ohne Bedeutung ist. Die experimentellen Daten über die Verdampfung des Chlors sind bei Trautz (loc. cit.) zusammengestellt. Nicht erwähnt sind dort die Dampfdruckmessungen von Johnson und Intosh[1]), neu hinzugekommen sind die von Henglein, Rosenfeld und Muchlinski (loc. cit.). Die Herkunft der Angabe bei Trautz, dass die Molarwärme von flüssigem Chlor zwischen -80 und $0°$ C. den Wert 19·91 habe, konnte ich nicht ermitteln. Nach Landolt-Börnstein (1923) ist in diesem Gebiet $Cp_{fl.} = 15{\cdot}8$. Die mittlere Molarwärme gasförmigen Chlors zwischen -100 und $0°$ C. setze ich zu 7·4 an. So folgt für die molare Verdampfungswärme von flüssigem Chlor beim Schmelzpunkt

Estreicher und Schnerr (direkte Messung)	4950 cal.
Knietsch (direkte Messung)	5420 „
Pellaton.	5340 „
Johnson und Intosh	5540 „
Henglein (von mir berechnet)[2])	5450 „
Trautz[3])	5350 „

Aus der Gesamtheit der gemessenen Dampfdrucke finde ich graphisch den Wert 5360 ± 170 cal. Der direkte Wert von Estreicher und Schnerr scheint demnach um mindestens 240 cal. zu klein zu sein. Die Schmelzwärme ist von Estreicher und Staniewski direkt zu 1620 cal. bestimmt worden. Rechnet man hier mit einem möglichen Fehler von 5%, so folgt die Sublimationswärme beim Tripelpunkt zu 6980 ± 250 cal., einem Wert, der fast identisch ist mit dem, den Henglein, allerdings mit sehr weiter Fehlergrenze, aus den Dampfdrucken festen Chlors ermittelt hat. Aus der Gesamtheit der Dampfdrucke folgt der Tripelpunktsdruck $9{\cdot}2 \pm 0{\cdot}5$ mm. Setzt man hier i'_{Cl_2} mit einer hoch gegriffenen wahrscheinlichen Grenze ein, nämlich der Abweichung $\pm 0{\cdot}16$ der extrem liegenden Einzelwerte vom Mittel, so folgt $S_{Cl_2\,fest}$ bei 170° abs. zu $19{\cdot}36 \pm 2{\cdot}36$. Drückt man die Atom-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1138 (1909).

[2]) Henglein selbst findet auf meines Erachtens unexakte Weise 5300.

[3]) Nachtrag bei der Korrektur. Vgl. Trautz und Herwig, Zeitschr. f. anorg. Chemie **134**, 417 (1924) Die dortige Angabe $L_0 = 4200$ hat nur rechnerischen Sinn in bezug auf eine bestimmte Formel, aber keinen physikalischen.

wärme des festen Chlors durch eine Debyefunktion aus, so ergibt sich hieraus das $\beta\nu$ in der Formel $Cp_{1/2Cl_2} = f\left(\frac{\beta\nu}{T}\right) + 10^{-4}\, T^{3/2}$ zu 132 mit einer Schwankung von 108 bis 162. Die Verdampfungswärme beim abs. Nullpunkt berechnet sich zu 7300 ± 350 cal. Bei 120° abs. folgt mit dem von Henglein gemessenen Dampfdruck von 0·0015 mm ebenfalls $\beta\nu = 132$ für die Atomwärme des festen Chlors. Natürlich wird die eine Debyefunktion nicht genügen, um den Abfall der Atomwärme festen Chlors darzustellen. Für den vorliegenden Zweck ist das aber gleichgültig, da das $\beta\nu$ der Debyefunktion nur als bequeme Masszahl für die Werte der Entropie oberhalb 120° benutzt wird, was, wie gezeigt, erlaubt ist.

Mit Hilfe von i'_{Cl_2} lässt sich auch die chemische Konstante von HCl im Normalzustande berechnen. Ich habe für die Dissoziation von HCl in H_2 und Cl_2 die Formel angegeben[1])

$$\log K = \frac{-(43900 + F_{H_2} + F_{Cl_2} - 2\,F_{HCl})}{4{\cdot}571\,T} - 0{\cdot}96.$$

Die Integrationskonstante ist aus der EK der Chlorknallgaskette bei Zimmertemperatur abgeleitet[2]) und ist auf $\pm 0{\cdot}07$ sicher, wobei die EK als auf $^1/_2$ Millivolt und der Partialdruck von HCl über der Lösung als auf 5% genau angesetzt ist.

Die Konstante ist gleich $i'_{H_2} + i'_{Cl_2} - 2\,i'_{HCl}$. Die chemische Konstante von H_2 im Normalzustande i'_{H_2} ist gleich

$$-1{\cdot}13 + 0{\cdot}102 - \log 273 - \frac{313}{4{\cdot}571 \cdot 273} = -3{\cdot}715$$

ohne nennenswerte Fehlergrenze[3]). F_{H_2} und F_{HCl} beziehen sich auf die Schwingungswärmen der betreffenden Gase und sind völlig zu vernachlässigen. Der Fehler von F_{Cl_2} wird durch i'_{Cl_2} kompensiert. So folgt unter Berücksichtigung des maximalen Fehlers von i'_{Cl_2}

$$i'_{HCl} = -0{\cdot}40 \pm 0{\cdot}17.$$

Zur Berechnung von i'_{HCl} aus dem Dampfdruck von HCl fehlt die Kenntnis der spezifischen Wärme von festem HCl. Eine ungefähre Berechnung letzterer mittels dieses Wertes von i'_{HCl} möge unterbleiben.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 49 (1924).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 687 (1909).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 49 (1924).

Jod.

Es war von Interesse, die für das Chloratom gefundene Abweichung der chemischen Konstanten vom theoretischen Wert mit den Verhältnissen beim Brom und Jod zu vergleichen. Aus verschiedenen Gründen schien eine Neuberechnung lohnend zu sein.

Die von Bodenstein und Stark[1]) ermittelten Dissoziationsdaten des Jods lassen sich durch die analog [Gleichung (1)] gebaute Gleichung verknüpfen

$$\log Kp = \frac{-35000}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}5 \log T - \frac{F_s}{4{\cdot}571\,T} + 0{\cdot}91. \qquad (9)$$

Für J_2-Gas wurde dieselbe Molarwärme wie für Cl_2 angenommen. Die Ergebnisse von Braune und Ramstetter (loc. cit.) werden mit $Q_0 = 33600$ und der Integrationskonstanten $C = 0{\cdot}55$ wiedergegeben. Folgende Tabelle zeigt die Übereinstimmung:

Bodenstein und Stark.

T	1073	1173	1273	1373	1473
log Kp gef.	−1·943	−1·325	−0·782	−0·309	+0·091
log Kp ber.	−1·96	−1·32	−0·78	−0·32	+0·09
Diff.	−0·02	+0·005	0	−0·01	0

Braune und Ramstetter.

T	900	1000	1100	1200	1300	1400
log Kp gef.	−3·408	−2·543	−1·847	−1·265	−0·773	−0·352
log Kp ber.	−3·40	−2·55	−1·85	−1·27	−0·77	−0·34
Diff.	+0·01	−0·01	0	−0·005	0	+0·01

Entsprechend der Fehlerbetrachtung bei Braune und Ramstetter ist also die Integrationskonstante C gleich $+0{\cdot}73 \pm 0{\cdot}18$.

Um die Unsicherheit der Schwingungswärme zu ermitteln, sind die gemessenen Molarwärmen von Cl_2-, Br_2- und J_2-Gas, umgerechnet auf den idealen Gaszustand, in Fig. 1 eingetragen. Die ausgezogene Kurve stellt den hier zugrunde gelegten Verlauf der Molarwärme dar [vgl. Gleichung (2) und die Fehlerrechnung für i_{Cl}]. Die Reduktion auf den idealen Gaszustand erfolgte nach der Berthelotschen Zustandsgleichung mit den in der „Theoretischen Chemie“ von Nernst (1921) S. 256 f. entwickelten Formeln. Für Chlor wurden gerechnet mit

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 966 (1910).

$T_k = 417°$, $p_k = 80$ Atm.; für Brom mit $T_k = 575°$, $p_k = 93$ Atm.; für Jod mit $T_k = 785°$ und $p_k = 100$ Atm. (Landolt-Börnstein 1923).

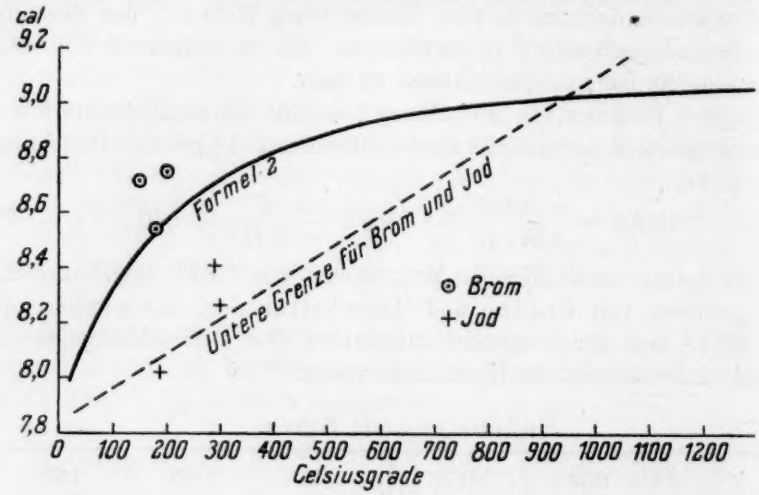


Fig. 1.
Wahre Molekularwärmen bei konstantem Druck, umgerechnet auf idealen Gaszustand.

p_k für Brom wurde aus v_k und T_k mit Hilfe der für normale Stoffe gültigen Beziehung $\frac{RT_k}{p_k v_k} = 3{\cdot}75$ berechnet, p_k für Jod wurde in Analogie zu den Zahlen beim Chlor und beim Brom, und zwar eher zu niedrig als zu hoch geschätzt. Ist der wahre Wert grösser als hier angenommen, so erhöht sich auch Cp für ideales Jodgas. Die Rechnung soll nur ein Bild über die ungefähre Grösse der Korrektur geben. Die Daten sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Temperatur in Grad	Cp bei 1 Atm.	Cp ideal	Gemessen	Beobachter
Chlor . . .	18	8·1	7·93	(Mittelwert, siehe oben)	
Brom . . .	200	8·84	8·75	Cp	Strecker
	150	8·87	8·72	Cp	Regnault
	180	8·65	8·54	$\frac{Cp}{Cv}$	Strecker
Jod	290	8·53	8·41	Cp	Strecker
	300	8·39	8·27	$\frac{Cp}{Cv}$	Strecker
	185	8·26	8·02	$\frac{Cp}{Cv}$	Stevens

Wie man sieht, geht die Kurve zwischen den für Brom und Jod geltenden Werten hindurch. Dass aber die Molarwärme von Jod tatsächlich niedriger liegen soll als die von Brom und Chlor, wie die bisherigen Daten besagen, ist sehr unwahrscheinlich. Die beiden kleinsten Jodwerte, die über $\frac{Cp}{Cv}$ gewonnen sind, sind übrigens auch rechnerisch am unsichersten. Nimmt man ebenso wie beim Chlor an, dass Cp_{J_2} bei Zimmertemperatur um 0·13 cal. kleiner sei, als Gleichung (2) fordert, und die mittlere Molarwärme von J_2 zwischen 291 und 1335° abs. um 0·3 cal. kleiner sei als die von Chlor, und rechnet mit einem linearen Anstieg der Molarwärme [der nach diesen Festsetzungen zwischen den tieferen Messwerten für Jod (siehe Fig. 1) hindurchgeht], so ist die untere Fehlergrenze des Verlaufes von Cp_{J_2} wohl schon unterschritten. Für $\frac{Ss}{4{\cdot}571}$ ergibt sich damit bei einer Mitteltemperatur von 1200° abs. ein Minderbetrag von 0·11 gegen den mit Gleichung (2) folgenden Wert. Die Zahl stellt einen graphischen Überschlag zufolge auch die obere Fehlergrenze dar. Der maximale Fehler der Integrationskonstanten 0·73 der Gleichung der Joddissoziation ist also $0{\cdot}18 + 0{\cdot}11 = \pm 0{\cdot}29$.

Die chemische Konstante i'_{J_2} des zweiatomigen Jods lässt sich aus dem Verdampfungsgleichgewicht des festen Jods berechnen. Bei 18° C. ist der Dampfdruck gleich 0·173 mm[1]) mit hier zu vernachlässigender Fehlergrenze. Die Verdampfungswärme haben Baxter, Hickey und Holmes selbst aus ihren Messungen zwischen 0 und 55° C. auf eine sehr ungenaue Weise zu 15100 cal. bei 30° ermittelt. Stern[3]) berechnete aus den gleichen Daten für 35° richtigerweise 14780 cal., einen Wert, den Nernst[3]) übernommen hat. Zieht man die Dampfdruckmessungen zwischen 50 und 90° von Baxter und Grove[4]) mit hinzu, so ergeben sich folgende Verdampfungswärmen für 48°:

Kombination der Dampfdrucke bei den Temperaturen in Grad	Verdampfungswärme
90 und 15	14730 cal.
80 „ 15	14720 „
70 „ 25	14870 „
60 „ 30	14740 „
	Mittel: $14760 + 110 - 40$

[1]) Baxter, Hickey und Holmes, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 127 (1907); Naumann, Diss., Berlin 1907.

[2]) Ann. d. Physik **44**, 511 (1914).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 189 (1916).

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1061 (1915).

Die Auswertung des $\log p - \left(\frac{-1}{T}\right)$-Diagrammes ergibt 14760 mit einem maximalen Fehler von ± 120 cal. Der Maximaldruck, bei 90°, ist 26·78 mm, so dass die vereinfachte Dampfdruckformel sicher noch anwendbar ist. Das Bedenken von Nernst, dass in den nach der Durchströmungsmethode bestimmten Dampfdrucken von Baxter, Hickey und Holmes trotz der Übereinstimmung mit Naumann ein systematischer Fehler (zu maximal 3% geschätzt) stecken könnte, ist angesichts der vorzüglich sich anschliessenden Messungen von Baxter und Grove bei höheren Drucken, wo die methodischen Fehler notwendig kleiner sind, wohl fallen zu lassen. Zudem schliessen sich die Dampfdruckmessungen von Haber und Kerschbaum[1]), die bei tieferer Temperatur nach einer statischen Methode ausgeführt worden sind, den übrigen Messungen gut an, sind jedoch nicht so genau wie diese. Die Verdampfungswärme bei 18° C. ist, da die Molarwärme von festem Jod im fraglichen Gebiet gleich $2 \cdot 6{\cdot}7$, die von gasförmigem etwa 8·1 ist, somit gleich 15010 ± 150 cal.

In der analog [Gleichung (8)] gebauten Dampfdruckgleichung des Jods gibt Q demnach für i'_{J_2} einen Fehler von $\pm 0{\cdot}11$. Die Entropie des festen Jods lässt sich aus den Wärmetönungen und EKK der Bildung von *AgJ*, PbJ_2 und *CuJ* aus den Elementen bei Zimmertemperatur berechnen, da alle andern in Frage kommenden Grössen gemessen sind. Die Daten der Bildung von *AgJ* und PbJ_2 finden sich bei Braune und Koref[2]) und U. Fischer[3]), die für die *CuJ*-Bildung bei F. Simon[4]). Bis auf die spezifische Wärme von *CuJ*, die von Simon gemessen ist, sind die spezifischen Wärmen der Komponenten dieser Gleichgewichte in den Tabellen von H. Miething enthalten. Setzt man die Atomwärme des festen Jods gleich

$$f\,(\text{Debye})\left(\frac{\beta\nu}{T}\right) + 10^{-4}T^{3/2},$$

so berechnet sich $\beta\nu$ aus der Bildung von PbJ_2 zu 108, aus der von *AgJ* zu 104 und der von *CuJ* zu 112, während Nernst auf Grund früherer direkter Messungen mit $\beta\nu = 106$ gerechnet hat und aus den Zahlen bei 290° abs. in der Jodtabelle von H. Miething $\beta\nu = 110$ folgt. Eine Betrachtung der hieraus sich ergebenden Fehlergrenzen

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 296 (1914).
[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **87**, 175 (1914).
[3]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **78**, 14 (1912).
[4]) Ann. d. Physik (4) **68**, 241 (1922).

des Mittelwertes erübrigt sich neuerdings, da F. Lange[1]) im Phys.-Chem. Institut der Univ. Berlin die spezifischen Wärme des festen Jods neu bestimmt hat. Der von ihm gefundene Wert der Entropie bei 290° abs., den er mir freundlichst mitteilte, wird richtig wiedergegeben, wenn in obiger Formel für die Atomwärme $\beta\nu$ gleich 116 gesetzt wird. Die Messungen von F. Lange sind auf 1% genau. Die durch die spezifische Wärme des festen Jods bewirkte Unsicherheit von i'_{J_2} beträgt demnach $\pm 0{\cdot}06$. Die Schwingungswärme des Joddampfes wird wie die von Cl_2 berechnet. Die Fehlergrenze von $\frac{Ss}{4{\cdot}571}$, die sich für die chemische Konstante des einatomigen Gases weghebt, mag mit $\pm 0{\cdot}04$ bewertet werden (siehe beim Chlor). Mit diesen Zahlen wird die Verdampfungswärme beim abs. Nullpunkt gleich 15960 und

$$i'_{J_2} = + 3{\cdot}44 \pm 0{\cdot}17 \pm 0{\cdot}04.$$

i_J ergibt sich nun zu

$$\frac{1}{2}(0{\cdot}73 \pm 0{\cdot}29 + 3{\cdot}44 \pm 0{\cdot}17) = 2{\cdot}08 \pm 0{\cdot}23\ ^2).$$

Der theoretische Wert ist $+ 1{\cdot}56$, also ist i_J wahrscheinlich um 0·52, mindestens aber um 0·29 grösser als die Theorie fordert.

Die genügende Übereinstimmung der elektromotorisch gemessenen Gleichgewichte untereinander und mit dem der Jodverdampfung stellt wieder eine Bestätigung des Nernstschen Wärmesatzes für J_2 und J dar, und zwar hier sogar für den Fall, dass die Bodenkörper chemisch gänzlich verschiedenen Stoffklassen angehören. Eine Fälschung der Dissoziationsdaten durch Bildung von Ionen oder einem dreiatomigen Molekül ist auch beim Jod unter den Versuchsbedingungen nicht möglich. Setzt man für die Zerfallswärme von $2J_3$ in $3J_2$ wieder den extrem ungünstigen und unwahrscheinlichen Wert 0 an, für die konventionelle chemische Konstante von J_2 3·9, für die von J_3 den sehr hohen Wert 4·5, und berücksichtigt nicht die Temperaturabhängigkeit der Molarwärmen-Voraussetzungen, mit denen der Bildungsgrad von J_3 sicherlich viel zu hoch ausfällt —, so wird der Partialdruck von J_3 bei Bodensteins Versuchen (Gesamtdruck etwa 1 Atm.) maximal 0·06 mm *Hg*, bei denen von Braune und Ramstetter (Gesamtdruck

[1]) Die Arbeit erscheint demnächst.

[2]) Aus den statisch von Haber und Kerschbaum gemessenen Joddampfdrucken berechnet sich i_J um 0·06 höher als der angegebene Mittelwert; nimmt man die Zahlen von Haber und Kerschaum auch zur Berechnung von λ — die Autoren selbst haben die Genauigkeit ihrer Messungen nicht so hoch bewertet, um das zu tun — so ergibt sich die untere Grenze von i_J um maximal 0·09 kleiner, als hier angegeben.

etwa 10 mm) maximal 0·00009 mm, ist also in beiden Fällen bedeutungslos.

Am Falle des Jods lässt sich bequem zeigen, dass bereits die gute Übereinstimmung der unter so verschiedenen Drucken ausgeführten Versuchsgruppen solche Konzentrationen von J_3 ausschliesst, wie sie zur Aufklärung des anormal hohen Wertes von i_J nötig wären, auch wenn man die Erfahrungsregeln über die Grösse der konventionellen chemischen Konstanten und die Annahme eines endothermen Charakters der Bildung von $2J_3$ aus $3J_2$ nicht zu Hilfe nimmt. Betrachtet man nämlich den theoretischen Wert von i_J als gültig, so ergibt sich z. B. folgendes Gleichungspaar, das die Versuchsergebnisse von Bodenstein und Stark erfüllt und im übrigen, wie gleich zu zeigen, für die vorliegende Beweisführung ungünstigst gewählt ist:

$$\log \frac{J^2}{J_2} = -\frac{29600}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}5 \log T - 0{\cdot}25, \tag{10}$$

$$\log \frac{J_3^2}{J_2^3} = -3{\cdot}19. \tag{11}$$

Darin bedeuten J, J_2 und J_3 Partialdrucke; in Gleichung (10) ist die Molarwärme von J_2 unwahrscheinlicherweise konstant zu 3·5 R angenommen, für i_J ist der theoretische Wert, für i'_{J_2} die untere Grenze, berechnet mit $Cp_{J_2} = 3{\cdot}5\,R$ ($i'_{J_2} = +3{\cdot}37$) eingesetzt. In Gleichung (11) ist die Wärmetönung zu Null angenommen; die Gleichung soll nur im Versuchsgebiet ($T = 900$ bis 1473°) gelten. (Die angegebene Zahl für $\log \frac{J_3^2}{J_2^3}$ würde für die konventionelle chemische Konstante von J_3 mindestens $+0{\cdot}69$ verlangen). Wären diese Gleichungen richtig, so würden sich also dieselben Mehrbeträge des Gesamtdruckes über den für undissoziiertes Jod berechneten Druck, also auch dieselben scheinbaren Werte für $\log \frac{J^2}{J_2}$ ergeben, die Bodenstein und Stark gefunden haben. Mit den Versuchen von Braune und Ramstetter dagegen stehen die Gleichungen (10) und (11) im Widerspruch. Aus den Experimentaldaten dieser Autoren berechnen sich nämlich unter Berücksichtigung von Gleichung (11) Werte für $\log \frac{J^2}{J_2}$, die sich nur um 0·005 oder weniger von den dort angegebenen Zahlen unterscheiden. Gleichung (10) dagegen würde (Braune und Ramstetter, Tabelle 3) für $T = 945{\cdot}8°$ einen um 0·36, für $T = 1344°$ einen um 0·21 höheren Wert für $\log \frac{J^2}{J_2}$ fordern.

Jedes andere Gleichungssystem, das die Versuche von Bodenstein und Stark befriedigt und den theoretischen Wert für i_J enthält, ist mit den Messungen von Braune und Ramstetter noch weniger vereinbar. Setzt man zunächst in Gleichung (10) für J_2 dieselbe spezifische Wärme wie in Gleichung (9) und den Mittelwert von i'_{J_2} ein, so wird, wenn man an der Konstanz von $\log \frac{J_3^2}{J_2^3}$ festhält, Q_0 in Gleichung (10) gleich 25300 und $\log \frac{J_3^2}{J_2^3}$ gleich $-1{\cdot}55$. Die neue Gleichung für $\log \frac{J^2}{J_2}$ gibt bei 945·8 und 1344° Werte, die um 0·86 bzw. 0·37 höher liegen als die Zahlen, die man mit Benutzung der neuen Gleichung für $\log \frac{J_3^2}{J_2^3}$ aus den Versuchsdaten von Braune und Ramstetter berechnet, die Diskrepanz ist also noch grösser geworden. (Die konventionelle chemische Konstante von J_3 müsste zudem den Wert $+7{\cdot}6$ annehmen.)

Eine Variierung von Q_0 der ursprünglichen Gleichung (10) zu höheren Werten hin, ist nicht möglich; schon mit dem Werte 29800 würde $\log \frac{J^2}{J_2}$ bei der höchsten Versuchstemperatur (1473°) kleiner werden, als Bodenstein und Stark finden, während durch das Auftreten von J_3 natürlich nur ein höherer Betrag dieser Grösse erklärbar wäre. Eine Vergrösserung von Q_0 in dem engen Bereich zwischen 29600 und 29800 würde an dem Vergleich mit den Messungen von Braune und Ramstetter wenig ändern, würde aber einen sehr kleinen Wert von $\log \frac{J_3^2}{J_2^3}$ bei 1473° und also zufolge der Gleichung der Reaktionsisochore eine (gänzlich unwahrscheinliche) positive Bildungswärme von $2J_3$ aus $3J_2$ fordern.

Wählt man Q_0 in Gleichung (10) kleiner, etwa gleich 25000 cal., so ist mit ihr durch die Versuchsdaten von Bodenstein und Stark folgende Gleichung gekuppelt:

$$\log \frac{J_3^2}{J_2^3} = -\frac{29500}{4{\cdot}571\,T} + 5{\cdot}00. \qquad (11\,a)$$

Ihr entspräche zunächst der phantastische Wert $+11{\cdot}5$ für die konventionelle chemische Konstante von J_3, weiter ergäbe sich mit der neuen Gleichung (10) $\log \frac{J^2}{J_2}$ bei 945·8 und 1344° um 1·41 bzw. 0·92 höher, als mit Hilfe von Gleichung (11a) aus den Versuchsdaten von Braune und Ramstetter folgt. Damit ist bewiesen, dass die Abweichung der Grösse i_J vom theoretischen Wert nicht durch ein Auftreten von J_3 erklärt werden kann.

Brom.

Die Gleichung der Bromdissoziation [Bodenstein und Cramer[1]] in der hier gewählten Form lautet

$$\log Kp = \frac{-46590}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}5 \log T - \frac{F_s}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}270, \qquad (12)$$

wo F_s wieder mit $\beta\nu = 902$ für 2·2 Freiheitsgrade zu berechnen ist. Folgende Tabelle erweist die Eignung der Gleichung zur Darstellung der Messresultate:

T	1177	1276	1379	1478	1557
Ber. von Bodenstein	−3·076	−2·379	−1·759	−1·240	−0·873
log Kp gef.	−3·119	−2·382	−1·744	−1·245	−0·880
Gleichung (12)	−3·084	−2·382	−1·762	−1·246	−0·879
Diff.	−0·035	0	+0·018	+0·001	−0·001

Die Dissoziationswärme bei der mittleren Versuchstemperatur schwankt nach Braune (loc. cit.) maximal um 1000 cal.; dem entspricht eine Fehlergrenze der Integrationskonstanten von ± 0·16; die spezifische Wärme von zweiatomigem Bromgas verursacht höchstens dieselbe Unsicherheit der Konstanten wie beim Jod, die Gesamtschwankung ist also ± 0·26. Die chemische Konstante von Br_2 im normalen Zustande lässt sich aus der Sublimationswärme und dem Dampfdruck des festen Broms beim Tripelpunkt $T = 268{\cdot}8°$[2]) berechnen. Der Tripelpunktsdruck beträgt 46 mm; seine Unsicherheit ist für i'_{Br_2} bedeutungslos. Die Sublimationswärme $\lambda_{268{\cdot}8}$ hat Braune (loc. cit.) aus den vorliegenden Daten über flüssiges Brom und der Schmelzwärme zu 10365 cal./Mol berechnet. Aus den Henglein schen (loc. cit.) Messungen des Dampfdruckes von festem Brom finde ich durch unmittelbare Anwendung der Clausius-Clapeyron schen Gleichung auf die Experimentalwerte und Umrechnung von λ auf den Schmelzpunkt 10390 cal., aus den Daten Isnardis[3]) berechne ich auf dieselbe Weise 10440 ± 275 cal. (Henglein selbst berechnet $p = 44{\cdot}12$, während ich aus seinen Zahlen 46·0 mm finde, und $\lambda = 9700$, Isnardi ebenfalls $\lambda = 9700$ beim Tripelpunkt, beide jedoch auf einem meines Erachtens unexaktem Wege.) Als Mittelwert ergibt sich $\lambda_{268{\cdot}8} = 10400 \pm 200$ cal.; das gibt eine Schwankung von i'_{Br_2} um ± 0·16.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 327 (1916).
[2]) Landolt-Börnstein (1923).
[3]) Ann. d. Physik **61**, 164 (1920).

Die Molarwärme festen Broms ist mit grösster Wahrscheinlichkeit eingegrenzt durch die von Jod ($\beta\nu = 116$) und Chlor ($\beta\nu = 132$ mit einer Schwankung von 108 bis 162). Bei der Temperatur, bei der die Entropie des festen Chlors berechnet wurde, 170° abs., wird die von Jod nach den Messungen von F. Lange (loc. cit.) ebenso wie bei 291° durch $\beta\nu = 116$ dargestellt; in diesem Gebiet genügt also eine Debyefunktion zur Darstellung der Entropie, und somit sind die $\beta\nu$-Werte beim Chlor und Jod durchaus vergleichbare Grössen. Die Atomwärme des festen Broms wird vermutlich durch eine Debyefunktion mit etwa $\beta\nu = 124$, dem Mittelwert zwischen dem von Chlor und Jod, dargestellt, wenn mit der gleichen Funktion wie bei diesen auf konstanten Druck korrigiert wird. Als äusserste Grenzen setze ich die vom $\beta\nu$ des Chlors ein, da $\beta\nu$ für Jod innerhalb dieser Grenzen liegt [1]). Das gibt für i'_{Br_2} eine Schwankung von $+0{\cdot}36 - 0{\cdot}68$. Für die Sublimationswäre beim abs. Nullpunkt folgt 11200 und für $\mathbf{i'_{Br_2} + 2{\cdot}86}$ mit einem maximalen Gesamtfehler von $\mathbf{+ 0{\cdot}52 - 0{\cdot}84 \pm 0{\cdot}04}$, wo die letzte Zahl sich wieder auf die spezifische Wärme des Bromgases bezieht. Damit wird

$$\mathbf{i_{Br}\ gef. = + 2{\cdot}065 + 0{\cdot}39 - 0{\cdot}55}$$
$$i_{Br}\ \text{theor.} = + 1{\cdot}265$$
$$\text{Diff.} = + 0{\cdot}80.$$

Die chemische Konstante des einatomigen Broms ist also wahrscheinlich um 0·80, mindestens aber um 0·25 grösser als der theoretische Wert.

Eine Br_3-Bildung unter den Versuchsbedingungen ist wiederum ausgeschlossen. Die Nernstsche Näherungsformel führt mit denselben extremen Ansätzen, die beim Chlor und Jod gewählt wurden

$$(c_{Br_2} = + 3{\cdot}2,\ c_{Br_3} = + 4{\cdot}0),$$

für die Versuche von Bodenstein und Cramer, die unter etwa 1 Atm. Gesamtdruck ausgeführt wurden, zu einem maximalen — wahrscheinlich schon viel zu hohen — Partialdruck des hypothetischen Br_3-Gases von 0·25 mm *Hg*. Zudem haben v. Wartenberg und Henglein (loc. cit.) die Dissoziationsdaten Bodensteins bestätigt unter Drucken von etwa 0·005 mm, dei denen p_{Br_3} maximal nur $6 \cdot 10^{-9}$ mm betragen könnte. In beiden Fällen ist also die mögliche Menge Br_3 zu vernachlässigen. Auch hier lässt sich durch Kombination der beiden Messreihen nur mittels des zweiten Wärmesatzes die Unmöglichkeit des Vorliegens merklicher Br_3-Mengen dartun, doch sind für den Extrem-

[1]) Braune hielt eine Schwankung von $\beta\nu = 90$ bis 170 für möglich.

fall, dass man wie beim Jod mit der Molarwärme 3·5 R des zweiatomigen Gases und vor allem mit der besonders weiten unteren Fehlergrenze von i'_{Br_2} rechnet, die Zahlen nicht so überzeugend wie beim Jod.

Zur Literatur.

Bereits H. Miething (loc. cit.) hat die spezifische Wärme festen Chlors aus der Wärmetönung und EK der Chlorsilberbildung bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck berechnet. Bei Ermittlung der Daten dieser Reaktion unter den Bedingungen des Tripelpunktes von Chlor hat sie jedoch vergessen, die EK von 1 Atm. auf den Tripelpunktsdruck des Chlors von 8·9 mm umzurechnen. Infolge dieses Umstandes und einiger kleinerer Versehen fand sie für die Atomwärme festen Chlors eine Debyefunktion mit $\beta\nu = 258$ anstatt des hier gefundenen Wertes 132. Natürlich findet man nach der Methode von H. Miething denselben Wert wie auf dem hier eingeschlagenen Wege.

Henglein[1]) findet aus der $AgCl$-Bildung denselben Wert für die chemische Konstante einatomigen Chlors wie ich (+ 1·76). Diesen Wert schaltet er jedoch aus seinen weiteren Betrachtungen[2]) aus. Zweitens berechnet er i_{Cl} aus dem Dampfdruck festen Chlors. Da er für dessen spezifische Wärme die Werte von H. Miething einsetzt, muss der gefundene Wert (0·68) falsch sein. Die Diskrepanz dieses Wertes mit dem unmittelbar aus dem $AgCl$-Gleichgewicht berechneten ist übrigens anders als durch einen Rechenfehler gar nicht erklärbar, denn durch die Art der Berechnung der spezifischen Wärme des Chlors bei Miething müssten die beiden Gleichgewichte miteinander in thermodynamische Übereinstimmung gebracht sein, so dass sie notwendig die gleiche chemische Konstante liefern müssten. Bei der Auswertung des $HgCl$-Gleichgewichtes auf i_{Cl} benutzt Henglein für die Bildungswärme einen um 520 cal. zu kleinen Wert, den Nernst im Jahre 1888 angegeben hat, für die EK den aller Wahrscheinlichkeit nach unzutreffenden Wert von Lewis und Rupert[3]), und für log Kp_{Cl_2} den aus seiner Gleichung der Chlordissoziation für 295·4° (Temperatur des $AgCl$-Gleichgewichtes) folgenden Wert statt des für 298° gültigen, um 0·35 höheren Wertes. Führt man die richtigen Werte ein, so folgt für i_{Cl} statt 0·93 nunmehr + 1·57. Bei Berechnung

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **123**, 159 (1922).
[2]) Zeitschr. f. Physik **12**, 245 (1922).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 3 (1911).

der chemischen Konstanten des zweiatomigen Chlors aus dem Dampfdruck festen Chlors benutzt Henglein ebenfalls die unzutreffenden Angaben von Miething, und kommt so zu dem Wert $i'_{Cl_2} = +0{\cdot}02$ statt $+1{\cdot}96$. Trautz (loc. cit.) berechnet auf mir nicht verständlichem Wege $i'_{Cl_2} = -1{\cdot}0$. Die Integrationskonstante der Dissoziationsgleichung bildet er hieraus und aus der theoretischen chemischen Konstanten des einatomigen Chlors. Da i'_{Cl_2} bei Trautz zu klein ist, müssen die mit dem hier gefundenen Wert von i'_{Cl_2} aus seiner Gleichung berechneten Werte von i_{Cl} grösser als die theoretischen sein, wie bereits erwähnt.

Die Berechnung der chemischen Konstanten des einatomigen Jods und Broms bietet gegenüber den Rechnungen von Stern, Nernst und Braune (loc. cit.) im wesentlichen nur eine Einengung der Fehlergrenzen. Für die spezifische Wärme von verdünntem Jod- und Bromdampf gelangt man durch Analogie zu der nach der Explosionsmethode neu bestimmten spezifischen Wärme des Chlors und durch Anwendung der Berthelotschen Zustandsgleichung zu einem höheren Verlauf, als Braune und Ramstetter annahmen.

Die chemische Konstante des zweiatomigen Jods berechnet Henglein aus den Dampfdruckmessungen von Haber und Kerschbaum zu $+2{\cdot}55$ anstatt der hier gefundenen Zahl $+3{\cdot}44$, jedoch mit Hilfe des sicher zu kleinen Wertes $\lambda_0 = 15100$ (Haber und Kerschbaum selbst rechnen mit $\lambda_0 =$ etwa 16300).

Die Berechnung der chemischen Konstanten des einatomigen Broms durch Henglein beruht auf einem Zirkelschluss. Er bestimmt die spezifische Wärme des festen Broms aus dessen Dampfdruck und der Dissoziation gasförmigen Broms mit Hilfe der zunächst als richtig angenommenen theoretischen chemischen Konstanten, und findet weiterhin naturgemäss unter Benutzung dieser spezifischen Wärme unmittelbar und mittelbar den theoretischen Wert für i_{Br}. Auch die chemische Konstante des zweiatomigen Broms wurde mit Hilfe dieser hypothetischen spezifischen Wärme des festen Broms berechnet.

Zusammenfassung und Folgerungen.

In der folgenden Tabelle sind die hier berechneten chemischen Konstanten zusammengestellt.

Es hat den Anschein, als ob die Abweichung von *J* zu *Cl* anstiege, also nicht im Sinne der Atomgewichte, sondern im Sinne der Dissoziationswärmen. Doch ist auch eine für alle drei konstante

	Cl	*Br*	*J*	Cl_2	Br_2	J_2	*HCl*
Gef.	+ 1·66	+ 2·07	+ 2·08	+ 1·96	+ 2·86	+ 3·44	− 0·40
		+ 0·39			+ 0·52		
	± 0·30	− 0·55	± 0·23	± 0·29	− 0·84	± 0·21	± 0·17
Theor.	+ 0·73	+ 1·27	+ 1·56				
Wahrsch. Diff. gef.-theor.	+ 0·93	+ 0·80	+ 0·52				

Differenz etwa von dem Betrage 0·7 = log 5 möglich[1]. Jedenfalls ist die Differenz grösser als die nach der Schottkyschen Theorie wahrscheinlichste und kleinst mögliche Abweichung 0·3 = log 2, die Ladenburg und Minkowsky[2] für *Na* und *K* wahrscheinlich gemacht haben. Die Abweichung der chemischen Konstanten von *Hg* dagegen[3] ist kleiner als 0·3, nämlich gleich + 0·084 ± 0·06, falls ihre Realität überhaupt völlig ausser Zweifel ist. Dieser Mannigfaltigkeit des experimentellen Befundes könnte die Theorie von Schottky nur mittels von Fall zu Fall wechselnder Hilfshypothesen gerecht werden. Auch ist die Vermutung Schottkys, dass die Abweichung der chemischen Konstanten vom theoretischen Wert in den Verhältnissen des Bodenkörpers begründet und demnach mit einer wenigstens „praktischen" Durchbrechung des Nernstschen Wärmesatzes verbunden sei, wohl schwer aufrecht zu erhalten, da im Falle des Jods zwei so verschieden aufgebaute Kondensate wie Salze und festes Element das gleiche Resultat, also auch eine Bestätigung des Nernstschen Wärmesatzes liefern, und da überhaupt die hohen positiven Beträge der Abweichung wesentlich der Gasphase zugeschrieben werden müssen.

Die Stoffe mit stark anormalen chemischen Konstanten, *Na*, *K* (soweit sie sichergestellt sind), *Cl*, *Br* und *J*, sind gegenüber den Stoffen mit normalen chemischen Konstanten, H_2[4] und *Ar*[5], gekennzeichnet durch die Unsymmetrie ihres Baues und, was damit zusammenhängt, durch hohe Verdampfungs- bzw. Dissoziationswärmen, so dass die Gleichgewichtsmessungen, aus denen die chemischen Konstanten berechnet wurden, erst bei hoher Temperatur ausgeführt werden konnten. Insbesondere die Halogenatome sind von unsymmetrischen Kraftfeldern solcher Intensität umgeben, dass sie überhaupt erst bei hoher Tempera-

[1] Schottky, Physik. Zeitschr. **22**, 1 (1921); **23**, 9 und 448 (1922); Ann. d. Physik **68**, 482 (1922).

[2] Zeitschr. f. Physik **8**, 137 (1922).

[3] Simon, Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 279 (1923).

[4] Simon, Zeitschr. f. Physik. **15**, 307 (1923).

[5] Born, Ann. d. Physik **69**, 473 (1922).

nur merklich existenzfähig sind. Vielleicht ist eine Erklärung der gefundenen Abweichungen in dieser Richtung zu suchen.

Nach diesen Gesichtspunkten wäre beim Wasserstoffatom ein noch stärkerer Mehrbetrag der chemischen Konstanten gegenüber dem theoretischen Wert zu erwarten, als bei den Halogenatomen gefunden wurde. Es hat jedoch den Anschein, als ob i_H — als einzige bisher berechnete chemische Konstante — eher kleiner wäre als der theoretische Wert. Nimmt man den theoretischen Wert von i_H als richtig an, so folgt aus den Explosionsversuchen[1]) die Dissoziationswärme des Wasserstoffs zu 95000 cal./Mol; ist der Wert der Dissoziationswärme von Frank, Knipping und Krüger[2]) richtig (84000), so muss i_H nach den Explosionsversuchen um etwa 0·5 kleiner sein, als die Theorie fordert; ist i_H um 0·4 grösser (die Explosionsmethode würde höchstens einen Mehrbetrag von etwa 0·5 zulassen), so müsste die Dissoziationswärme etwa 105000 cal. betragen. In jedem Falle, auch bei negativer Abweichung der chemischen Konstanten vom theoretischen Wert, bliebe jedoch die Gültigkeit des Nernstschen Wärmesatzes für H unberührt, da letzterer für H_2 durch die genügende Übereinstimmung der Ergebnisse von Simon (loc. cit.) und Kohner und Winternitz[3]) bewiesen ist (vgl. die Erörterungen beim Chlor).

---

[1]) Wohl, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 49 (1924).
[2]) Verh. d. d. phys. Ges. **21**, 728 (1919).
[3]) Physik. Zeitschr. **15**, 393 (1914).

Die Atomwärme des Silbers bei hohen Temperaturen.

Von

A. Magnus und A. Hodler.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 4. 4. 24.)

Mit einem grossen Kupferkalorimeter wurde in einer neuerdings fertiggestellten Versuchsreihe die mittlere spezifische Wärme des Silbers im Bereiche von 500° bis 900° als oberer Temperaturgrenze bis herab zur Zimmertemperatur gemessen. Über die Versuche und die Art ihrer Verwertung zur Ermittlung der wahren Atomwärmen soll im Zusammenhang mit weiteren Messungen an anderer Stelle berichtet werden, während hier nur die theoretisch nicht uninteressanten Ergebnisse besprochen werden mögen.

Die wahre Atomwärme des Silbers liess sich darstellen durch die Formel:

$$C_p = 6{\cdot}047 + 7{\cdot}49 \cdot 10^{-4} t + 7{\cdot}12 \cdot 10^{-7} t^2. \quad (1)$$

Für $t = 0°$ C wird $C_p = 6{\cdot}047$, was in befriedigender Übereinstimmung mit der Nernstschen Messung[1]) $C_p = 6{\cdot}00$ ist, wenn man berücksichtigt, dass zur Aufstellung der Gleichung (1) nur Messungen verwandt werden konnten, bei denen die Zimmertemperatur die untere Grenze darstellte.

Zur Umrechnung von C_p auf C_v kann die Beziehung dienen:

$$C_p - C_v = \frac{9\alpha^2 A}{\varkappa \varrho} T$$

worin α den Ausdehnungskoeffizienten, A das Atomgewicht, $\varkappa$ die Kompressibilität, ϱ die Dichte und T die absolute Temperatur bedeutet.

[1]) Bezüglich der in dieser Arbeit verwandten Zahlenwerte sei auf die phys.-chem. Tabellen von Landolt und Börnstein verwiesen.

Für α liegen Messungen von Scheel vor, die einen linearen Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten bis 500° C zeigen und sich darstellen lassen durch:

$$\alpha = 0{\cdot}0000194 + 6 \cdot 10^{-9} t. \tag{2}$$

Das Produkt $\varkappa\varrho$ kann man, indem man nach Grüneisen

$$\varkappa = 0{\cdot}92 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{dyn}^{-1}\,\mathrm{cm}^2 \quad \text{und} \quad \varrho = 10{\cdot}492$$

setzt, als praktisch konstant annehmen. Dann wird in Kalorien ausgedrückt:

$$C_v = C_p - 2{\cdot}403 \cdot 10^6 \alpha^2 T. \tag{3}$$

Dies ergibt angenähert eine gerade Linie mit der Gleichung:

$$C_v = 5{\cdot}861 - 0{\cdot}00254\,T. \tag{4}$$

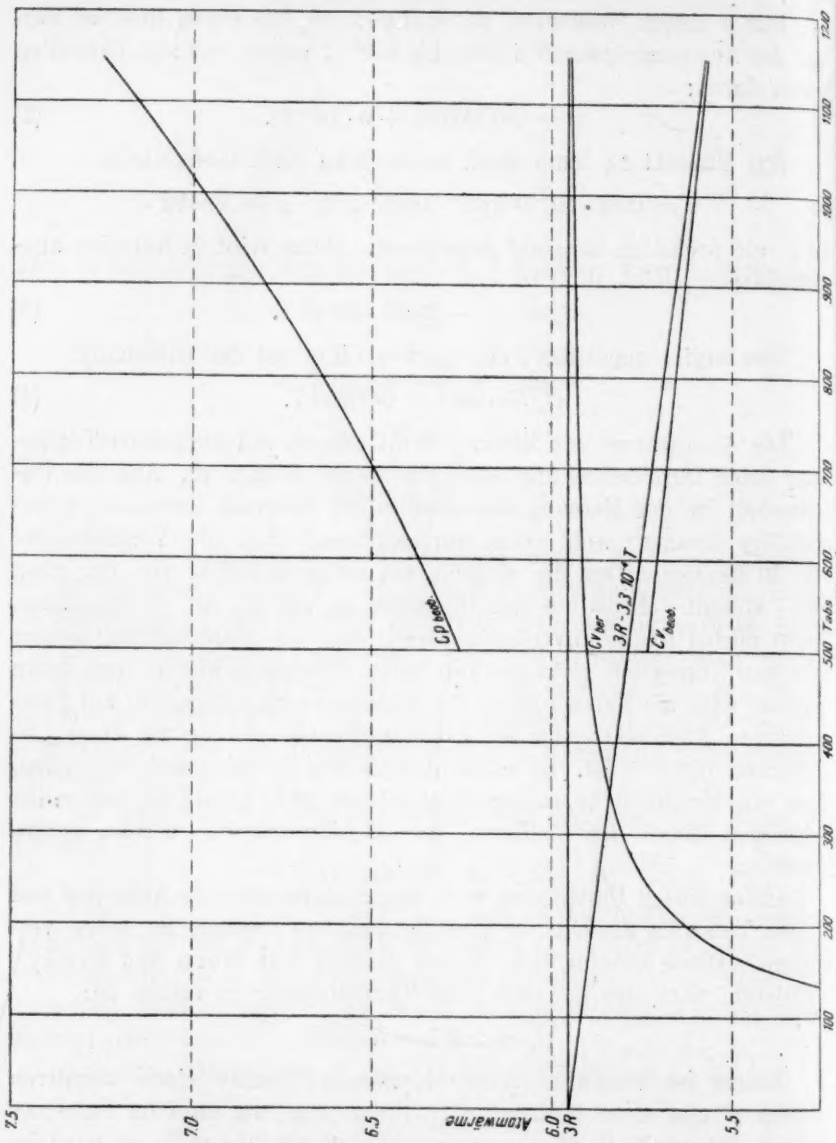
Die Atomwärme des Silbers nimmt danach mit steigender Temperatur nach Durchschreitung eines Maximums wieder ab. Auf eine Unsicherheit in der Messung der spezifischen Wärmen lässt sich dieses auffällige Resultat wohl nicht zurückführen, da in der Versuchsserie von 20 Messungen auf die einzelne ein mittlerer Fehler von nur etwa 0·2% kommt. Auch die zur Umrechnung von C_p auf C_v benutzten Daten dürfen als so zuverlässig gelten, dass ein beträchtlicher Fehler in dieser Korrektion nicht stecken kann. Höchstens könnte man daran denken, dass die Extrapolation des Ausdehnungskoeffizienten auf Temperaturen über 500° oder die Konstantsetzung von $\varkappa\varrho$ mit einer Unsicherheit behaftet ist. Es muss aber als sehr unwahrscheinlich gelten, dass ein hierdurch hervorgerufener Fehler gross genug ist, um einen derartigen Abfall der C_v-Kurve, wie er hier gefunden wurde, vorzutäuschen.

Unter diesen Umständen wird man, indem man die Abnahme von C_v als Tatsache ansieht, ihr eine theoretische Deutung zu geben versuchen. Diese scheint sich in der Theorie von Born und Brody[1]) zu bieten, nach der für sehr hohe Temperaturen zu setzen ist:

$$C_v = 3R(1 - 3\sigma RT). \tag{5}$$

Hierin ist $\sigma = \sigma' + \sigma''$ die konstante Summe eines negativen Gliedes σ' und eines positiven σ''. Nimmt man an, dass im Falle des Silbers das zweite Glied das erste zahlenmässig übertrifft, so wird im hohen Temperaturgebiet eine geradlinige Abnahme von C_v zu erwarten sein. Da nun aber für Silber mit einer charakteristischen Temperatur

[1]) Zeitschr. f. Physik **6**, 132 (1921); **8**, 205 (1922).



$\Theta = 215$ in dem Gebiete zwischen Zimmertemperatur und dem Schmelzpunkte die Debyefunktion für $\frac{C_v}{C_\infty}$ sich erst allmählich dem Werte 1 nähert, wird auch der Wert $3R(1 - 3\sigma RT)$ noch nicht erreicht werden,

sondern es wird nur eine asymptotische Annäherung daran zu bemerken sein. Das Kurvenschaubild lässt diese Annäherung erkennen. Es enthält die C_p-Kurve im Gebiete von 500° bis 1150° absoluter Zählung als $C_{p\,\text{beob.}}$; ferner als $C_{v\,\text{beob.}}$ die entsprechende nach Gleichung 3 bzw. 4 gezeichnete gerade Linie. Als $C_{v\,\text{ber.}}$ ist die Debyefunktion für $\Theta = 215$ eingetragen, die asymptotisch dem Werte $3R$ zustrebt, während sich $C_{v\,\text{beob.}}$ in ganz ähnlicher Weise der Geraden $3R - 3{\cdot}3 \cdot 10^{-4} T$ nähert. Aus dieser Analogie scheint der Schluss berechtigt, dass für Silber

$$\sigma = \frac{3{\cdot}3 \cdot 10^{-4}}{3R} = 5{\cdot}53 \cdot 10^{-5}$$

gesetzt werden darf.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie.
März 1924.

Über Gleichgewichte zwischen Natrium, Erdalkalimetallen und ihren Chloriden im schmelzflüssigen Zustand.

Von

Karl Jellinek und Johannes Czerwinski.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 4. 24.)

In der vorliegenden Arbeit sollen Gleichgewichte wie:

$$2Na + BaCl_2 \rightleftarrows 2NaCl + Ba$$
$$2Na + SrCl_2 \rightleftarrows 2NaCl + Sr$$
$$2Na + CaCl_2 \rightleftarrows 2NaCl + Ca$$

im schmelzflüssigen Zustand untersucht werden. Solche Gleichgewichte sind zwar experimentell schwer zu untersuchen, da die unedlen Metalle und auch die Salzschmelzen schon bei tieferer Temperatur und erst recht bei hohen Temperaturen ausserordentlich reaktionsfähig sind und die Gefässmaterialien stark angreifen; andererseits ist aber das Studium dieser Gleichgewichte von mehreren Gesichtspunkten von grossem Interesse. Gelingt es, die fraglichen Gleichgewichte zu fassen, so hat man offenbar Aussicht in die Chemie der Salzschmelzen tiefer einzudringen und dieses sehr wichtige und grosse Gebiet, das viele Analogien zu dem Gebiet der wässerigen Salzlösungen aufweist, der exakten Behandlung zu erschliessen. Die oben erwähnten Gleichgewichte sind dann nur willkürlich herausgegriffene Beispiele, denen zahlreiche andere folgen können. Weiter würde man imstande sein, durch Untersuchung obiger und analoger Reaktionen eine Spannungsreihe der Metalle gegenüber Salzschmelzen bei hoher Temperatur in analoger Weise anzugeben, wie dies bei niedriger Temperatur gegenüber wässe-

rigen Salzlösungen bereits gelungen ist. Da, wie wir gleich sehen werden, das Studium der fraglichen Gleichgewichte mit dem der Alkali- und Erdalkalibleilegierungen eng verknüpft ist, und diese Legierungen ein grosses technisches Interesse besitzen[1]), so sind diese Reaktionen auch in technischer Hinsicht reizvoll.

I. Methodik der Gleichgewichtsmessung.

Man kann in zweierlei Weise bei der Ermittlung der fraglichen Gleichgewichte vorgehen, man kann entweder rein chemisch oder elektrochemisch verfahren.

α) Rein chemische Methodik.

Eine rein chemische Arbeitsweise wurde zur Ermittlung des Gleichgewichtes

$$Na + KCl \rightleftarrows NaCl + K$$

von K. Jellinek und G. Tomoff[2]) angewendet. Es wurden zwar die Gleichgewichtskonzentrationen der Chloride durch direkte Bestimmung in der Salzschmelze ermittelt, dagegen wurden statt der Gleichgewichtskonzentrationen der unedlen Metalle in der Salzschmelze selbst ihnen proportionale Grössen gemessen, nämlich die Konzentrationen der unedlen Metalle in geschmolzenem Blei, mit dem die Salzschmelze quasi ausgeschüttelt wurde. In dem geschmolzenen Blei sind die Salze nicht löslich, wohl aber die Alkali- und Erdalkalimetalle. Da geschmolzenes Blei im Gegensatz zu den in Frage kommenden Salzschmelzen für die Alkalimetalle Natrium und Kalium sowie für die Erdalkalimetalle Barium, Strontium und Calcium ein recht gutes Lösungsmittel bildet, ist nach dem Nernstschen Verteilungssatz zu erwarten, dass sich diese unedlen Metalle zwischen den beiden Phasen Blei und Salzschmelze in der Weise verteilen, dass sie nur in geringer Konzentration in der Salzschmelze, dagegen in grosser Konzentration im flüssigen Blei sich vorfinden, in dem sie der analytischen Bestimmung leicht zugänglich sind. Zwischen den Konzentrationen der unedlen Metalle in den beiden Phasen bestehen dabei, wie später auseinander gesetzt wird, einfache Beziehungen.

---

[1]) Die Legierungen von viel Blei mit etwas Erdalkalimetallen haben sehr ähnliche Eigenschaften wie Weissmetalle, d. s. Legierungen mit viel Zinn. In ihnen ist also das teure Zinn durch das billige Blei mit etwas Erdalkalimetall ersetzt. Weissmetalle und ihre Ersatzmittel spielen als Achsenlagermetalle in der Technik eine grosse Rolle.

[2]) Über Gleichgewichte zwischen Natrium und Kalium und ihren Chloriden in schmelzflüssigem Zustand. Zeitschr. f. physik. Chemie (1924).

In der Arbeit von K. Jellinek und G. Tomoff wurde praktisch so verfahren, dass in einem Tontiegel reines Blei und ein Gemisch von $NaCl + KCl$ eingeschmolzen wurde. In dem Tontiegel befanden sich dann bei 800° C. eine flüssige Bleiphase und eine Salzschmelze übereinander. In die mechanisch gerührte Schmelze, deren Temperatur thermoelektrisch gemessen wurde, wurde dann entweder eine fertig hergestellte Bleinatrium- oder Bleikaliumlegierung oder Bleinatriumkaliumlegierung in kleinen Stücken eingetragen. Die durch die Salzschmelze zur Bleiphase niedertropfende Bleialkalilegierung setzte sich binnen wenigen Minuten mit der Salzschmelze ins Gleichgewicht. Es wurden dann in kurzen Intervallen mittels eines eisernen Löffels Proben aus der Bleiphase geschöpft und analysiert sowie auch die Zusammensetzung der Salzschmelze analytisch kontrolliert.

Es ergab sich das bemerkenswerte Resultat, dass sich tatsächlich Gleichgewichtszustände einstellten, und zwar wurde gleichgültig, ob man von einer Bleikalium- oder Bleinatrium- oder einer Bleinatriumkaliumlegierung ausging, für eine besimmte Zusammensetzung der Salzschmelze ein ganz bestimmter Quotient $\frac{\text{Gewichtsproz. } Na}{\text{Gewichtsproz. } K}$ in der Bleiphase gefunden.

Die Schwierigkeiten der Methode bestanden darin, dass beim Eintragen der fertigen Alkalibleilegierungen in die heisse Salzschmelze leicht eine Entmischung der Legierung in Alkali und Blei eintrat, dass weiter das Alkalimetall mit den Gasen der Atmosphäre bzw. den Verbrennungsprodukten der Heizgase reagierte, bzw. sich verflüchtigte. Ein mehr oder minder grosser Bruchteil des Alkalimetalles ging so für die zu studierende Reaktion verloren. Da die Schwierigkeiten beim Eintragen fertiger Legierungen von Blei mit Erdalkalimetallen in Salzschmelzen noch beträchtlich grösser sind als bei Bleialkalilegierungen, so würde sich ein Arbeiten in zugeschmolzenen Gefässen — für die Glas und Porzellan wegen ihrer Angreifbarkeit bei hohen Temperaturen nicht in Frage kommen könnte — kaum vermeiden lassen.

β) Elektrochemische Methodik.

Um den beim Arbeiten in geschlossenen Gefässen zu erwartenden Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, wurde in dieser Arbeit versucht, das Problem auf eine nicht rein chemische Weise, sondern unter Zuhilfenahme einer anderen Methode zu lösen: Man kann ja die Oxydation des Erdalkalimetalls an der Luft, sowie anderweitige Ver-

luste durch Reaktion mit Verbrennungsabgasen dadurch vermeiden, dass man es erst während des eigentlichen Versuches in der für die Einstellung des Gleichgewichts bestimmten Apparatur unter der Salzschmelze auf elektrochemische Weise herstellt und mit geschmolzenem Blei, das als Kathode dient, elektrochemisch legiert. Dabei wird dann die über der Bleiphase befindliche Salzschmelze selbst den Schutz gegen den Zutritt von Luft oder sonstigen reaktionsfähigen Gasen zum Erdalkalimetall übernehmen. Allerdings treten auch hierbei Verluste an unedlem Metall auf, hervorgerufen durch Aufsteigen von Metallnebeln in die Salzschmelze, die sich nicht etwa nur mit dem Metall gewissermassen einmalig sättigt, wozu schon minimale Metallmengen genügen, sondern in der die Metallnebel durch Diffusion und Wirbelbewegungen an die Oberfläche der Schmelze und in die Nähe der nur wenig in die Salzschmelze eintauchenden Anode gelangen, wo sie von der Luft und den anodischen Elektrolysenprodukten aufgebraucht werden, so dass die Salzschmelze zur Aufnahme weiterer Metallnebel befähigt wird, und infolgedessen durch Wiederholung dieses Spiels ein ständiger Verlust entsteht.

Es ist nun zu erwarten, dass ebenso, wie sich bei der rein chemischen Methodik die in die Salzschmelze eingetragene Bleialkalilegierung mit der Salzschmelze binnen kurzem ins Gleichgewicht setzt, dies auch die elektrochemisch hergestellte Legierung, sei es nach Abstellung des Stromes oder mit genügender Genauigkeit auch schon während der Elektrolyse, tun wird. Jedenfalls muss aber die elektrochemische Methode an der rein chemischen geprüft werden. Bevor wir auf diese Prüfung genauer eingehen, wollen wir die zur Elektrolyse verwendete

Apparatur

kurz erwähnen. Bevor wir eine zuverlässig funktionierende Vorrichtung zur Schmelzflusselektrolyse fanden, haben wir erst eine grosse Zahl von Apparaten durchprobiert. Wir arbeiteten zuerst in ganz kleinem Massstab mit Porzellantiegeln, in denen sich geschmolzenes Blei und die Salzschmelze befand; der elektrische Strom wurde der Bleikathode durch einen isolierten Eisendraht zugeführt, während ein Platindraht oder ein Kohlestab, der etwas unter die Oberfläche der Salzschmelze tauchte, als Anode diente. Dann gingen wir zu Tontiegeln über, später zu Eisentiegeln, in welche Tonzellen eingesetzt waren oder die mit einer isolierenden Tonschicht ausgeschmiert waren. Auch eiserne Schalen, die durch wassergekühlte Schlangen mit einer dünnen Schicht von isolierendem festen Salz ausgekleidet wurden,

kamen zur Erprobung. Alle diese Apparate waren nicht befriedigend, teils weil sie zu klein waren und mit zu kleinen Stromstärken gearbeitet werden musste, teils weil die Isolation der elektrisch leitenden Tiegelwandung gegenüber der Salzschmelze und die Isolation der Stromzuführung zur Bleikathode durch die Salzschmelze hindurch nicht zuverlässig war.

Die Apparatur, mit der uns zuletzt eine befriedigende und zuverlässige Elektrolyse gelang, können wir zur Zeit wegen der technischen Verwertung des Verfahrens nicht schildern. Nur soviel sei gesagt, dass wir in Gefässen arbeiteten, die etwa einen Fassungsraum von 250 ccm hatten und in denen mit Strömen von etwa 20 Amp. elektrolysiert werden konnte. Als Kathode diente geschmolzenes Blei, das mit der Salzschmelze überschichtet war, als Anode ein Kohlestab, der in die Salzschmelze mehr oder weniger tief eintauchte. Als Stromquelle diente die 220 Volt-Kraftleitung, der Strom wurde mittels grosser Drahtwiderstände reguliert und mittels eines Amperemeters von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft Berlin gemessen, das bei einem Messbereich von 30 Amp. die Ablesung von $^1/_2$ Amp. mit Sicherheit erlaubte. Die Elektrolysierspannung zwischen der Bleikathode und der Kohleanode wurde aus der Betriebsspannung und dem Spannungsabfall in den Regulierwiderständen berechnet. Das Elektrolysiergefäss wurde von aussen mit Gas geheizt, insbesondere aber von innen durch die Joulesche Wärme des elektrolysierenden Stromes erhitzt. Die Temperaturmessung wurde mittels eines *Pt* | *Pt-Rh*-Thermoelementes durchgeführt. Es war durch ein Tonrohr gegen die Salzschmelze isoliert, das Tonrohr selbst zum Schutz gegen den chemischen Angriff der Salzschmelze mit einer Eisenkappe umgeben. Die EMK des Thermoelementes wurde mittels eines d'Arsonval-Instrumentes mit Fadenaufhängung von Siemens & Halske festgestellt. (Empfindlichkeit: 1 Teilstrich = etwa 10^{-7} Amp.). Das Thermoelement war durch Bestimmung des Schmelzpunktes von *NaCl* geeicht; seine Angaben waren gegenüber einem normalen *Pt* | *Pt-Rh*-Element um 4% zu niedrig. Die elektromotorischen Kräfte des Thermoelements wurden daher bei allen Temperaturen um 4% erhöht.

Die Temperaturmessung wurde in kürzeren Zwischenräumen, durchschnittlich alle 10 Minuten, durch Einsenken des Thermoelementes in die Salzschmelze vorgenommen. Dabei zeigte es sich, dass bei Einhaltung konstanter Versuchsbedingungen nennenswerte Schwankungen der Temperatur (d. h. über 50° C.) nicht auftraten.

Für eine günstige Wahl der Versuchsbedingungen ist es von

Wichtigkeit, die Schmelz- und Siedepunkte der an den zu untersuchenden Gleichgewichten teilhabenden Stoffe zu beachten. In der Tabelle 1 sind diese Daten für die wasserfreien Stoffe zusammengestellt, soweit sie mit einiger Sicherheit bekannt sind[1]).

Tabelle 1.

Stoff	Schmelzpunkt ° C.	Siedepunkt ° C.	Stoff	Schmelzpunkt ° C.	Siedepunkt ° C.
Pb	328	1525	*NaCl*	800	1442
Na	98	878	*KCl*	804	1415
K	62	758	$CaCl_2$	774	
Ca	780		$SrCl_2$	854	
Sr	800		$BaCl_2$	960	
Ba	850				

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die Schmelzpunkte der Alkalichloride und die Siedepunkte der Alkalimetalle recht nahe beieinander liegen, wodurch die elektrochemische Herstellung der reinen Alkalimetalle aus derartigen Salzschmelzen sehr erschwert wird. Bei den vorliegenden Versuchen handelt es sich aber nur um verdünnte Lösungen der Alkalimetalle in geschmolzenem Blei, die erklärlicherweise bedeutend höhere Siedepunkte haben werden. Ausserdem kann die Temperatur durch Verwendung niedriger schmelzender Gemische der Chloride erheblich tiefer gewählt werden.

Die Siedepunkte der Erdalkalien liegen bedeutend höher als die Schmelzpunkte ihrer Chloride; die Differenz wird noch grösser, wenn es sich um verdünnte Lösungen der Erdalkalien im Blei und Gemische von Erdalkalichloriden in der Salzschmelze handelt. Bei den Erdalkalimetallen macht also ihre Verdampfbarkeit viel kleinere Schwierigkeiten als bei den Alkalimetallen.

Das als Lösungsmittel für die abzuscheidenden Alkalien und Erdalkalien und als Kathode fungierende sehr reine Blei, das nur wenige Zehntel Prozent Verunreinigungen enthielt, wurde abgewogen und in dem Elektrolysiergefäss niedergeschmolzen. Darüber wurde ein Salzgemisch[2]) von genau bekannter Zusammensetzung in solcher Menge eingeschmolzen, dass durch die mit der Elektrolyse verbundene Ab-

[1]) Für die Siedepunkte von *NaCl* und *KCl* siehe H. von Wartenberg und H. Schulz, Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 572 (1921).

[2]) Es wurden stets mindestens 5—600 g analysenreine Salze mit der Handwage abgewogen und bekannte Mengen vermischt (Genauigkeit der Wägungen 1%).

scheidung von Metall keine nennenswerte Änderung in der Zusammensetzung des Salzgemisches eintreten konnte; es wurde sogar stets mit sehr reichlichen Salzmengen gearbeitet, da im Verlaufe der Versuche infolge des an der Anode entstehenden Chlorgases beträchtliche Salzverluste durch Verspritzen entstehen. Darauf wurde die Elektrolyse eine bestimmte Zeit hindurch mit bekannter konstanter Stromstärke durchgeführt. Die durch äussere Gasheizung des Elektrolysiergefässes, bzw. durch elektrische Heizung infolge Joulescher Wärme im Innern der Salzschmelze erzielte Temperatur stellte sich binnen kurzem konstant ein und wurde, wie erwähnt, von Zeit zu Zeit kontrolliert. Die Temperatur der Versuche betrug etwa 1000° C.

Es bereitet keine Schwierigkeit, durch zeitweises Umrühren der Metallphase mittels eines eisernen Drahtes von Hand aus eine befriedigende Homogenität derselben zu erzielen. Für die Einstellung der eigentlichen Gleichgewichte ist dieses Rühren nicht unbedingt erforderlich, da sie sehr rasch, vielleicht schon im Moment der Abscheidung der unedlen Metalle in der Grenzfläche Blei-Salzschmelze, vor sich geht. Ein allzu reichliches häufiges Umrühren kann daher mit Rücksicht auf die damit verbundenen unvermeidlichen Verluste der Bleiphase an unedlem Metall ohne Gefahr für eine einwandfreie Einstellung der Gleichgewichte besser unterbleiben.

Die Untersuchung einer etwaigen langsamen Einstellung und Temperaturabhängigkeit der in Betracht kommenden Gleichgewichte konnte bei den hohen Versuchstemperaturen zum Unterschied von den bei tieferen Temperaturen durchgeführten Versuchen von Jellinek und Tomoff (S. 193) nicht in der Weise vorgenommen werden, dass nach Beendigung der Elektrolyse während der langsamen Abkühlung der Apparatur in gewissen Zeitabständen unter Vermerkung der jeweiligen Temperatur aus der Bleiphase Proben mittels eines Schöpflöffels entnommen und zur Analyse verwendet wurden. Dieser Weg wurde anfangs eingeschlagen, erwies sich jedoch als ungangbar, da sich beim Herausschöpfen der Bleiproben teilweiser Abbrand der unedlen Metalle nicht verhindern liess, so dass eine zuverlässige Analyse nicht mehr erfolgen konnte.

Trotzdem gelang es, eine sehr rasche Einstellung der Gleichgewichte und grosse Unabhängigkeit derselben von der Temperatur dadurch nachzuweisen, dass nach Versuchen unter sonst genau übereinstimmenden Bedingungen das eine Mal nach Beendigung der Elektrolyse gar nicht mehr umgerührt wurde, ein anderes Mal dagegen bis zum vollständigen Erstarren der Salzschmelze, also während einer Abkühlung um 200

bis 300°, in kurzen Zwischenräumen gerührt wurde. Dabei konnten Abweichungen der Resultate in bezug auf das Gleichgewicht nicht festgestellt werden, und daher wurden bei den weiteren Gleichgewichtsversuchen nicht herausgeschöpfte Proben benutzt, sondern nach dem völligen Erkalten der Apparatur Teile der Bleilegierung für diesen Zweck verwertet, die bei hoher Temperatur mit Luft usw. noch nicht in Berührung gekommen waren.

Auch wurde durch Elektrolysen, die unter sonst gleich bleibenden Umständen bei verschiedener Temperatur durchgeführt wurden, direkt gezeigt, dass die Variation dieser hohen Temperaturen um einige 100° nur einen sehr kleinen Einfluss auf die Gleichgewichte hat. Wir werden weiter unten auch aus theoretischen Gesichtspunkten diesen geringen Temperatureinfluss wahrscheinlich machen. Jedenfalls bedeutet er eine grosse Erleichterung bei Durchführung der Gleichgewichtsexperimente.

II. Analytisches.

Die Analyse der Alkalibleilegierungen wurde in der gleichen Weise wie in der Arbeit von K. Jellinek und G. Tomoff durchgeführt, d. h. 1 bis 2 g der Legierung wurden mit etwas Quecksilber amalgamiert, mit Wasser gekocht und die Gesamtalkalität der Lösung in einem Teil mit $^1/_{10}$ norm. *HCl* und Methylorange festgestellt; in einem anderen Teil wurde das Kalium als Perchlorat nach Schlösing-Wense bestimmt. In der Schmelze der Alkalichloride wurde gelegentlich *K* als Perchlorat bestimmt und *Cl* nach Mohr mit $AgNO_3$ und K_2CrO_4 als Indikator titriert. Die gelegentlichen Analysen der Salzmischung hatten nur den Zweck, durch Stichproben die durch Abwägen der Salze bekannte Zusammensetzung der Salzschmelze zu kontrollieren.

Die Zusammensetzung der Alkali-Erdalkalibleilegierungen wurde in folgender Weise ermittelt. Zunächst wurde eine genau bekannte Menge der Legierung, in den meisten Fällen etwa 3 g, mit etwa 20 g Quecksilber amalgamiert und das entstandene Amalgam durch einen geringen Überschuss von genau bekannter $^1/_{10}$ norm. Salzsäure zersetzt. Hierbei gehen die Alkalien und Erdalkalien unter lebhafter Wasserstoffentwicklung in Chloride über, und das übrigbleibende Bleiamalgam wird abfiltriert. Es empfiehlt sich nicht, die Zersetzung des Amalgams mit reinem Wasser ohne Zusatz von Säure vorzunehmen, da sie in diesem Falle bedeutend langsamer verläuft. Zudem ist die Beendigung der Zersetzung dann nur sehr schwer festzustellen, da die Beobachtung dieses Vorganges durch ausfallendes Erdalkalihydroxyd und -karbonat nahezu unmöglich gemacht wird. Der Überschuss der

angewendeten Salzsäure wird sodann mit $^1/_{10}$ norm. Natronlauge unter Verwendung von Methylorange als Indikator zurücktitriert, so dass nunmehr die Gesamtalkalität, d. h. die Summe der Äquivalente Alkalien und Erdalkalien, bekannt ist, was z. B. für die Berechnung der Stromausbeuten allein genügend ist, wenn ausserdem die während der Elektrolyse hindurchgeschickte Elektrizitätsmenge und die Gesamtmenge Bleilegierung bekannt ist. Für die rechnerische Verwertung der Gleichgewichte ist es nun nur noch erforderlich, einen der beiden Bestandteile direkt zu bestimmen, da sich aus der Differenz gegen die Gesamtalkalität dann der zweite Bestandteil berechnen lässt. Zweckmässigerweise nimmt man nun eine direkte Bestimmung des Erdalkalis vor, da uns hierfür zahlreiche Methoden zur Verfügung stehen. Abgesehen von den gewichtsanalytischen Methoden, die wegen ihrer langen Dauer nur ausnahmsweise Anwendung fanden, kann man bekanntlich Barium, sowie Strontium und Calcium neben Alkalien massanalytisch dadurch bestimmen, dass man sie mit $(NH_4)_2CO_3$ als Karbonat ausfällt, abfiltriert, nach dem Auswaschen in überschüssiger HCl auflöst und mit $NaOH$ unter Verwendung von Methylorange als Indikator zurücktitriert; statt dessen kann man die Fällung der gesamten Metalle auch durch $(NH_4)_2C_2O_4$ vornehmen, den Niederschlag in überschüssiger Schwefelsäure auflösen und die entstandene Oxalsäure mit $KMnO_4$ bestimmen. Wegen der wachsenden Löslichkeit der betreffenden ausfallenden Salze (vom *Ca*- zum *Ba*-Oxalat) wird natürlich die Oxalatmethode beim Barium am ungenauesten sein, während die zuerst erwähnte Methode für diese drei Erdalkalien Resultate von nahezu gleicher Genauigkeit liefern wird.

Anlässlich der Durchführung dieser Analysen gelang es uns schon vor längerer Zeit, eine Methode zur massanalytischen Bestimmung von Barium neben Alkalien ausfindig zu machen, die gegenüber den oben genannten Methoden eine bedeutende Vereinfachung darstellt, da sie keinerlei zeitraubende Filtration mit dem daran anschliessenden lästigen Auswaschen und Wiederauflösen des Niederschlages erfordert[1]). Bei dieser Methode fällt man das Barium in neutraler Lösung unter Verwendung von Methylrot als Indikator mit normalem Kaliumchromat, K_2CrO_4, dessen erster überschüssiger Tropfen den zugesetzten Indikator zum Umschlag von rot nach gelb bringt. Dieser Umschlag wird dadurch hervorgerufen, dass das normale Kaliumchromat infolge hydrolytischer Spaltung alkalisch reagiert; er erfolgt jedoch erst dann, wenn

[1]) K. Jellinek und J. Czerwinski, Über hydrolytische Fällungsmassanalyse, Zeitschr. f. anorg. Chemie **130**, 253 (1923).

alles *Ba* als $BaCrO_4$ ausgefällt ist, da bis zu diesem Moment neben dem ausfallenden $BaCrO_4$ nach der Reaktionsgleichung

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4 + 2\,KCl$$

nur *KCl* entsteht, das neutral reagiert und infolgedessen den Indikator gar nicht beeinflusst. Das Prinzip dieser wichtigen analytischen Methode, die wir als hydrolytische Fällungsmassanalyse bezeichnen und die einen ganz neuen Zweig der Massanalyse darstellt, lässt sich übrigens bei zahlreichen anderen Fällungsreaktionen für eine quantitative Bestimmung nutzbar machen; einige Beispiele dieser Art (Bestimmung von *Pb* und SO_4) finden sich schon in der oben angeführten Arbeit, andere wurden etwas später veröffentlicht[1]) (Arsenite, Sulfide, Karbonate, Cyanide), und die Ausarbeitung weiterer Beispiele ist ebenfalls gelungen[2]).

Die Zusammensetzung der Erdalkalisalzschmelzen wurde durch Abwägen passend gewählter Mengen der einzelnen Bestandteile festgelegt und zur Kontrolle in einzelnen Fällen nach Beendigung des Versuches analytisch nachgeprüft, wozu die direkte Bestimmung eines einzigen elektropositiven Bestandteiles genügt. Aus naheliegenden Gründen fiel die Wahl hierfür auf das Erdalkali, während das Alkali rechnerisch ermittelt wurde.

III. Vergleich der elektrochemischen Methode mit der rein chemischen Methode an Hand des Gleichgewichtes:

$$Na + KCl \rightleftarrows NaCl + K.$$

Um die elektrochemische Methode mit der rein chemischen zu vergleichen und so die Basis der ganzen folgenden Versuche zu sichern, wurde das Gleichgewicht der Reaktion

$$Na + KCl \rightleftarrows NaCl + K,$$

das, wie erwähnt, von Jellinek und Tomoff rein chemisch studiert war, auch elektrochemisch untersucht. Es wurden also Gemische von *NaCl* und *KCl* an einer Bleikathode elektrolysiert und die Zusammensetzung der Bleiphase analytisch festgestellt.

Die Versuchsresultate nach der rein chemischen Methode sind in Tabelle 2 (S. 203) vereinigt. Die Versuchstemperatur war 800° C.

[1]) K. Jellinek und P. Krebs, Über neue Methoden in der Alkali- und Azidimetrie, Oxydimetrie und Fällungsmassanalyse, hydrolytische Fällungsmassanalyse und Merkurimetrie [Zeitschr f. anorg. Chemie **130**, 263 (1923)].

[2]) Siehe die demnächst erscheinende Arbeit von K. Jellinek und W. Kühn, Über neue massanalytische Methoden VI, wo als Beispiele der hydrolytischen Fällungsmassanalyse behandelt sind Sulfide, Arseniate und Phosphate. Zeitschr. f. anorg. Chemie (1924).

Da sich der absolute Gehalt der Bleiphase an *K* und *Na* im Gleichgewichtszustand unter Konstantbleiben des Verhältnisses Natrium : Kalium durch Verdampfung der Alkalimetalle und sonstige Verluste änderte, sind in Tabelle 2 nur die Gehalte der Bleiphase an Alkalimetallen in Atomprozenten angegeben.

Zur Berechnung von Tabelle 2 sei das Folgende bemerkt: Unter den Atomprozenten des Alkalimetalls im Blei ist die Zahl zu verstehen, welche angibt, wieviele Atome des Alkalimetalls auf 100 Atome der unedlen Metalle im Blei kommen. Man rechnet die direkt ermittelten Gewichtsprozente des Alkalimetalls im Blei in Atomprozente um, indem man die Gewichtsprozente der Alkalimetalle im Blei durch das Atomgewicht des jeweiligen Alkalimetalls dividiert und jeden der beiden Quotienten durch die Summe der beiden Quotienten dividiert und mit 100 multipliziert. Unter den Molprozenten der Salzschmelze ist für jedes Salz diejenige Zahl zu verstehen, die angibt, wieviele Moleküle des betreffenden Salzes unter 100 Molekülen des Salzgemisches vorkommen. Man dividiert die Gewichtsmenge jedes Salzes in der Salzmischung durch sein Molekulargewicht und jeden dieser Quotienten durch die Summe der beiden Quotienten und multipliziert mit 100. Dann erhält man die Zusammensetzung des Salzgemisches in Molprozenten.

Der Gehalt der Bleiphase an Kalium und Natrium im Gleichgewichtszustand, der durch Bestimmung der Gesamtalkalität und des *K* als Perchlorat ermittelt wurde, wird dann den grössten Fehler aufweisen, wenn einer der beiden Bestandteile in extrem kleiner Menge vorhanden ist; es wird also in der Tabelle 2 der erste Versuch in dieser Hinsicht den grössten Fehler aufweisen. Aus der Arbeit von Jellinek und Tomoff folgt, dass die Atomprozente *K* im Gleichgewicht bei Versuch 1 höchstens um 20% ihres Wertes unsicher sind, d. h. die *K*-Zahl in Atomprozenten könnte ungünstigstenfalls auch 4·5 oder 6·5 heissen, während sie bei Versuch 2 und 3 höchstens um 10% des Wertes unsicher sein könnte, also auch 21 oder 17%, bzw. 44 oder 36% heissen könnte.

Die anfängliche Zusammensetzung der Salzschmelze wurde durch Abwägen genau bekannter Mengen von *KCl* und *NaCl* (Kolonne 2 und 3 von Tabelle 2) und Mischung definiert. Damit sich die Zusammensetzung der Salzschmelze durch Eintragen von Bleialkalilegierung, die sich dann mit der Salzschmelze ins Gleichgewicht setzt, möglichst wenig ändert, wurde die Menge der Salzschmelze im Vergleich zu der Menge der Bleiphase möglichst gross gewählt. Ausserdem wurde die

Nr.	Ursprüngl. Menge in d. Salzschmelze in Gramm		Gleichgewichtsmenge in der Salzschmelze in Gramm		Molprozent in d. Salzschmelze im Gleichgewicht		Gewicht der eingetragenen Bleilegierung	Anfangsgehalt d. Bleiphase in Gewichtsproz.		Gleichgewichtsgehalt d. Bleiphase in Atomprozent		Atomproz. Na / Atomproz. K	Molproz. KCl / Molproz. $NaCl$	$\frac{Na}{K} \cdot \frac{KCl}{NaCl}$
	KCl	$NaCl$	KCl	$NaCl$	KCl	$NaCl$		K	Na	K	Na			
1	120	120	130	117	46·6	53·4	70	7·7	—	5·5	94·5	17·0	0·87	14·8
2	90	30	96	28	72·7	27·3	35	7·7	—	19·0	81·0	4·3	2·63	11·4
3	200	10	194	22	87·4	12·6	60	—	10	40·0	60·0	1·5	6·94	10·4

Tabelle 3.

Nr.	Ursprüngl. Menge in d. Salzschmelze in Gramm		Gleichgewichtsmenge in der Salzschmelze in Gramm		Molprozent in d. Salzschmelze im Gleichgewicht		Gewicht der entstandenen Bleilegierung	Gewichtsproz. in der Bleiphase		Gleichgewichtsgehalt d. Bleiphase in Atomprozent		Stromstärke in Ampère	Atomproz. Na / Atomproz. K	Molproz. KCl / Molproz. $NaCl$	$\frac{Na}{K} \cdot \frac{KCl}{NaCl}$
	KCl	$NaCl$	KCl	$NaCl$	KCl	$NaCl$		K	Na	K	Na				
1	300	250	297	225	51	49	140	0·96	7·0	7·4	92·6	15	12·5	1·04	13·0
2	425	175	422·5	162·7	68	32	140	1·1	3·4	16	84	15	5·25	2·12	11·2
3	368	32	350	22·4	92·5	7·5	140	6·5	2·7	58	42	15	0·725	12·35	9

Tabelle 4.

Nr.	Ursprüngl. Menge in d. Salzschmelze in Gramm		Gleichgewichtsmenge in Gramm		Molprozent		Gewicht der entstandenen Pb-Legierung	Gewichtsprozent		Atomprozent		Stromstärke in Ampère	Atomproz. E	Atomproz. Na	Molproz. ECl_2 / Molproz. $NaCl$	Atomproz. Na · Molproz. ECl_2 / Atomproz. E · Molproz. $NaCl$	
	ECl_2	$NaCl$	ECl_2	$NaCl$	ECl_2	$NaCl$		E	Na	E	Na						
Ba 1	140	485	129	470	7·2	92·8	160	4·5	3·64	17	83	15	4·89	0·078	0·38		
Ba 2	234	325	195	307	15·2	84·8	184	14·0	4·51	34	66	15	1·94	0·18	0·35	im Mittel 0·33	
Ba 3	319	275	286·5	265	23·4	76·6	143	15·0	2·73	48	52	16	1·08	0·31	0·34		
4	467	155	434	152	44·6	55·4	140	15·6	0·82	76	24	15	0·32	0·81	0·26		
Sr 5	265	555	247	543	14·4	85·6	112	8·8	4·1	36	64	15	1·77	0·17	0·30		
Sr 6	320	265	295	260	29·6	70·4	145	9·3	1·2	67	33	15	0·49	0·42	0·21	im Mittel 0·21	
Sr 7	600	100	560	99	68	32	210	10·4	0·14	95	5	15	0·053	2·13	0·11		
Ca 8					10·6	89·4	110	1·91	2·57	30	70	15	2·33	0·12	0·28		
Ca 9					25	75	130	4·25	1·41	63·5	36·5	15	0·58	0·33	0·19	im Mittel 0·21	
Ca 10					42·5	57·5	140	7·43	0·87	83	17	15	0·21	0·74	0·16		

Änderung der Salzzusammensetzung infolge der Reaktion korrektionsweise berücksichtigt. Da die Menge der Bleiphase, ihr anfänglicher und ihr Gleichgewichtsgehalt an Alkali bekannt sind[1]) und auch die Menge und anfängliche Zusammensetzung der Salzschmelze, so lässt sich auf die Gleichgewichtszusammensetzung der Salzschmelze korrigieren, was in Kolonne 4 und 5 von Tabelle 2 geschehen ist. Der *KCl*-Gehalt der Salzschmelze bei den Versuchen 1 bis 3 und der *NaCl*-Gehalt bei den Versuchen 1 und 2 dürfte um etwa 2%, der

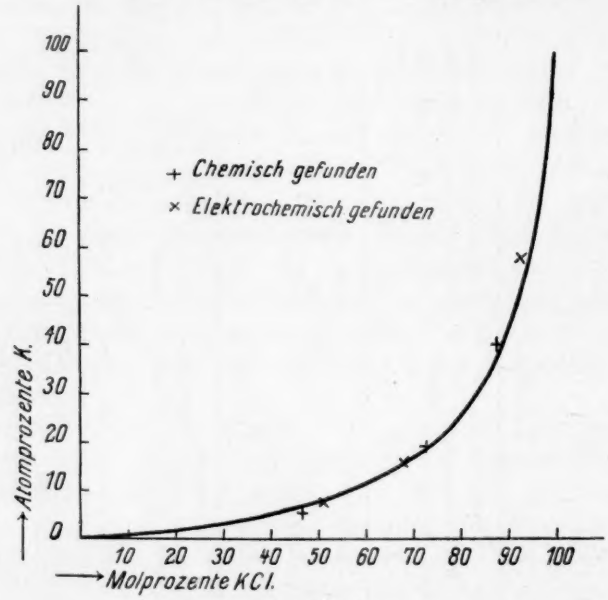


Fig. 1.

NaCl-Gehalt von Versuch 3 um etwa 5% unsicher sein. Die Versuchsdaten von Tabelle 2 sind in Fig. 1 graphisch veranschaulicht.

In Fig. 1 sind als Abszissen die Molprozente *KCl* in der Salzschmelze und als Ordinaten die Atomprozente *K* in der Bleiphase eingetragen (senkrechte Kreuze). Durch die Punkte lässt sich eine glatte Kurve legen, die bei 0 Molprozent *KCl* und 0 Atomprozent *K* anfängt und bei 100 Molprozent *KCl* und 100 Atomprozent *K* endet.

Die Versuchsdaten der elektrochemischen Versuche sind in Tabelle 3 (S. 203) verzeichnet. Sie beziehen sich auf eine Versuchstemperatur von etwa 1000° C., die in der an die Bleikathode grenzenden Salzschmelze herrschte.

[1]) Siehe die Arbeit von Jellinek und Tomoff, S. 193.

In Tabelle 3 sind verzeichnet das Gewicht der entstandenen Bleilegierung, die Gewichtsprozente *K* und *Na* in der Bleiphase, und ebenso die Atomprozente der Alkalimetalle in der Bleiphase. Ferner sind angegeben die ursprünglich abgewogenen Salzmengen, die zur Salzschmelze vermischt wurden, und die in der Gleichgewichtsschmelze verbleibenden Mengen beider Salze. Da die Mengen von *K* und *Na*, die ins Blei elektrolysiert wurden, bekannt sind, so ist auch die Abnahme der Salzschmelze an *KCl* und *NaCl* infolge Elektrolyse bekannt. Abnahme der Salzschmelze durch Verdampfung kommt bei der Versuchstemperatur noch kaum in Frage; das mechanische Mitreissen von Salzschmelze durch das anodisch entwickelte Chlorgas trifft beide Salze in gleicher Weise, ohne dass dadurch eine Änderung in der Zusammensetzung der Salzschmelze herbeigeführt wird. Die Genauigkeit, mit der die Zusammensetzung der Salzschmelze bekannt ist, ist etwa die gleiche wie die der rein chemischen Versuche; die Zusammensetzung der Bleiphase wird mit Bezug auf die *Na*-Werte bei Versuch 1 bis 3 höchstens um 5% des *Na*-Wertes, in bezug auf die *K*-Werte bei Versuch 1 höchstens um 10% des *K*-Wertes, bei Versuch 2 und 3 um höchstens 5% des *K*-Wertes unsicher sein.

Die elektrochemisch gefundenen Werte für die Gleichgewichtszusammensetzung der Salzschmelze und der Bleiphase sind ebenfalls in Fig. 1 eingetragen (schräge Kreuze). Es lässt sich durch sie ebenfalls eine glatte Kurve hindurchlegen, die bei 0 Molprozent *KCl* und 0 Atomprozent *K* beginnt und bei 100 Molprozent *KCl* und 100 Atomprozent *K* endet. Die rein chemisch und elektrochemisch gefundenen Kurven sind jedenfalls innerhalb der Versuchsfehler identisch. Eine aus theoretischen Gesichtspunkten errechnete Kurve (Kurve des Massenwirkungsgesetzes mit der Konstanten 12, siehe theoretischer Teil) enthält die rein chemisch und elektrochemisch gefundenen Punkte mit genügender Genauigkeit in sich.

Hierdurch ist der Beweis erbracht, dass die elektrochemische Herstellung von Bleialkalilegierungen aus Alkalichloridschmelzen und das Eintragen von Bleialkalilegierung in Alkalichloridschmelzen zu denselben Gleichgewichten führt, und dass daher die viel bequemere elektrochemische Methode für Gleichgewichtsmessungen ebenso zuverlässig ist wie die rein chemische Methode[1]).

[1]) Dass eine Temperaturdifferenz von etwa 200° C. zwischen den rein chemischen und den elektrochemischen Versuchen keinen merklichen Einfluss auf das Gleichgewicht hat, wird, wie erwähnt, später noch aus theoretischen Gründen plausibel werden.

IV. Die Gleichgewichtsmessungen der Reaktionen:

$$2\,Na + BaCl_2 \rightleftarrows 2\,NaCl + Ba$$
$$2\,Na + SrCl_2 \rightleftarrows 2\,NaCl + Sr$$
$$2\,Na + CaCl_2 \rightleftarrows 2\,NaCl + Ca.$$

Die Gleichgewichtsmessungen für die Reaktionen zwischen Natrium, den Erdalkalimetallen und ihren geschmolzenen Chloriden, die bei einer Temperatur von 1000° C. ± 50° C. durchgeführt wurden[1]), haben die in Tabelle 4 (S. 203) zusammengestellten Resultate ergeben.

In der zweiten Kolonne von Tabelle 4 sind die aus den direkt abgewogenen Mengen von $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ bzw. $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ durch völligen Wasserverlust entstehenden Mengen der wasserfreien Salze verzeichnet. In der dritten Kolonne stehen die direkt abgewogenen *NaCl*-Mengen. In der vierten und fünften Kolonne stehen die mit der Alkali-Erdalkalibleiphase im Gleichgewicht befindlichen Mengen von $BaCl_2$ und *NaCl*. Da das Gewicht der durch Elektrolyse entstandenen Bleilegierung, sowie ihr Erdalkali- und Alkaligehalt bekannt sind, lässt sich berechnen, um wieviel das Erdalkali- und Alkalisalz in der Salzschmelze durch Elektrolyse abgenommen hat. Diese Korrektur ergibt die Zahlen von Kolonne 4 und 5. Nur bei den *Ca*-Versuchen liess sich dies Verfahren zur Bestimmung der Salzschmelzenzusammensetzung nicht anwenden, da sich das $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ infolge seines hygroskopischen Charakters nicht genügend genau abwiegen lässt. Bei den *Ca*-Versuchen wurde die Salzschmelze nach Beendigung des Versuches stets analysiert. Die weiteren Kolonnen von Tabelle 4 bedürfen keiner Erörterung. Die Mengen der Salze in der Salzmischung werden höchstens um 2% ihres Wertes unsicher sein, die Erdalkalimetallmengen im Blei werden höchstens um 5% ihres Wertes und die *Na*-Mengen ebenso unsicher sein. Nur bei Versuch 7 ist die kleine *Na*-Menge erheblich unsicherer (30%).

Es sei nur noch erwähnt, dass während der Elektrolyse nur ein ganz geringer Abbrand der unedlen Metalle festzustellen ist. Weiter seien noch ein paar Worte über die Beschaffenheit der Alkalibleilegierungen gesagt. Mit zunehmendem Gehalt an Erdalkalimetall nimmt die Härte der Legierung zu und die Zähigkeit ab. Legierungen mit etwa 5% *Ba* zeigen deutlich erkennbare ebene Bruchflächen, deren Grösse mit steigendem *Ba*-Gehalt abnimmt; *Sr*-Legierungen besitzen von vornherein feinkörnigen Bruch, *Ca*-Legierungen dagegen zunächst faserige Struktur, die erst bei höherem *Ca*-Gehalt zu dichtem fein-

[1]) Über den geringen Temperatureinfluss auf das Gleichgewicht siehe später.

körnigen Bruch führt. Die Haltbarkeit aller dieser Legierungen scheint neben ihrem Gesamtgehalt an unedlem Metall hauptsächlich durch das beigemengte Alkali bedingt zu sein. Frische Bruchflächen sind glänzend, laufen aber schnell matt an; die hochprozentigen Legierungen zeigen schon nach mehrtägigem Liegen an der atmosphärischen Luft oberflächliche Verwitterung, die mit der Zeit in die Tiefe fortschreitet. Schon in grösseren Stücken zersetzen diese Legierungen Wasser unter

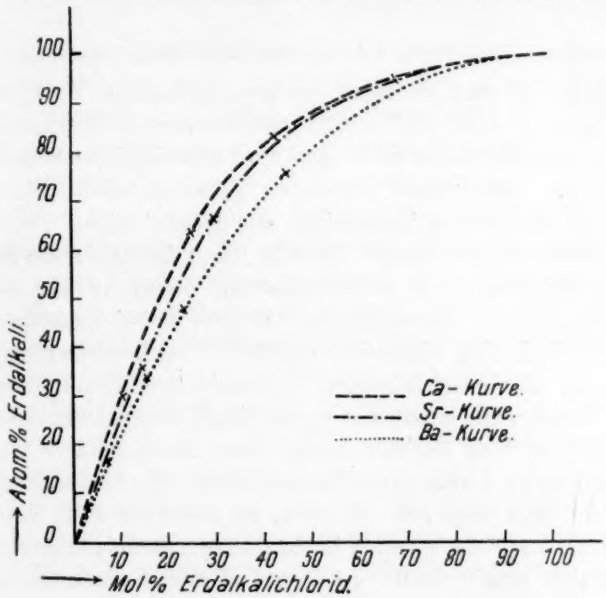


Fig. 2.

lebhafter H_2-Entwicklung, in Pulverform tritt an der Luft sogar Verglühen ein.

Die Versuchsresultate von Tabelle 4 sind in Fig. 2 wiederum graphisch veranschaulicht. Als Abszissen sind die Molprozente Erdalkalichlorid in der Salzschmelze und als Ordinaten die Atomprozente Erdalkalimetall in der Bleiphase eingetragen. Man erhält für alle drei Erdalkalien glatte Kurven, die bei 0 Molprozent Erdalkalichlorid und 0 Atomprozent Erdalkalimetall beginnen und bei 100 Molprozent Erdalkalichlorid und 100 Atomprozent Erdalkalimetall enden. Die Gleichgewichte zwischen Natrium, den Erdalkalimetallen und ihren geschmolzenen Chloriden sind offenbar durch das elektrolytische Verfahren erreicht worden.

Wir wenden uns nunmehr theoretischen Erörterungen zu.

V. Theoretisches zur Gleichgewichtsmessung mittels Schmelzflusselektrolyse.

Wir wollen nun kurz die Schmelzflusselektrolyse zweier Metallchloride an einer Bleikathode von theoretischen Gesichtspunkten betrachten und wollen dabei zweckmässig zwei Fälle unterscheiden, nämlich die Elektrolyse mit konstantem Kathodenpotential und die Elektrolyse mit konstanter Stromdichte.

α) Schmelzflusselektrolyse mit konstantem Kathodenpotential.

Wir denken uns die Elektrolyse von geschmolzenem *NaCl*, welches mit geschmolzenem *KCl* oder einem geschmolzenen Erdalkalichlorid vermischt ist, derartig ausgeführt, dass die Potentialdifferenz zwischen Salzschmelze und Bleikathode konstant gehalten wird. Die Chlorentwicklung an der Anode interessiert uns hierbei nicht. Was wird dann an der Kathode passieren? Es wird dann im Laufe der Elektrolyse in jedem Zeitmoment an der Bleikathode etwas *Na* und etwas *K* oder Erdalkalimetall sich abscheiden und in dem Blei sich auflösen oder auch mit dem Blei sich chemisch verbinden. Wir stellen uns vor, dass durch eine genügend intensive mechanische Rührung der Bleiphase, bzw. durch eine genügend hohe Diffusionsgeschwindigkeit der unedlen Metalle im Blei bei der hohen Versuchstemperatur die Bleiphase eine genügend homogene Konzentration an den unedlen Metallen aufweist. Hält man nun die nicht zu gross gewählte Kathodenpotentialdifferenz konstant, so wird im Laufe der Schmelzflusselektrolyse die Bleiphase sich immer mehr an *Na* und *K* oder Erdalkalimetall anreichern, die Stromstärke wird immer mehr abnehmen und endlich auf den Wert 0 herabsinken, wenn bei einer bestimmten konstant angenommenen Zusammensetzung der Salzschmelze eine ganz bestimmte Zusammensetzung der Bleiphase an unedlen Metallen erreicht ist.

Nehmen wir an, dass die Nernstsche Formel für die Potentialdifferenz zwischen Kathode und wässeriger Lösung auch zwischen Kathode und Schmelzfluss gilt, und nennen wir die Potentialdifferenz π, so wird zunächst für das Natriummetall in jedem Zeitmoment der Elektrolyse gelten:

$$\pi = \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{P_{Na}}{[Na]} + d_1 \cdot W. \qquad (1)$$

In Gleichung (1) bedeutet P_{Na} die Lösungstension des Natriums in dem betreffenden Zeitmoment der Elektrolyse; sie wird mit der Zeit bzw. der Anreicherung des *Na* im Blei mit irgend einer Potenz der

Konzentration des $\overset{+}{Na}$ im Blei variieren; $[\overset{+}{Na}]$ soll die atomare Konzentration der *Na*-Ionen in der Salzschmelze sein. W soll den Ohmschen Widerstand von 1 qcm der Kathodendoppelschicht bedeuten und d_1 der Anteil der Stromdichte d sein, welcher auf die *Na*-Ionen entfällt. Ausserdem wird in jedem Zeitmoment der Elektrolyse gelten:

$$\pi = \frac{R \cdot T}{2F} \cdot \ln \frac{P_E}{[\overset{++}{E}]} + d_2 \cdot W, \qquad (2)$$

wo P_E die Lösungstension des Erdalkalimetalls bedeutet, die ebenfalls mit der Zeitdauer, bzw. Anreicherung der Bleiphase an Erdalkalimetall E variiert und irgend einer Potenz der Konzentration von E in Blei proportional geht. $[\overset{++}{E}]$ bedeutet die Konzentration der Erdalkalionen im Salzgemisch, die als konstant angesehen werden möge, d_2 bedeute den Anteil der Stromdichte d, der auf die Erdalkaliionen fällt. In welchem Verhältnis die Stromdichte auf beide Ionengattungen sich verteilt, hängt von den mannigfachsten, schwer genau zu übersehenden Umständen ab. Es haben unter anderen Einfluss: Die Konzentrationen der Ionen in der Salzschmelze, die Dissoziationsgeschwindigkeit der Salze, die Diffusions- und Wanderungsgeschwindigkeit der unedlen Ionen, ihre Entladungsgeschwindigkeit, Entladungsspannung, Lösungs- und Legierungsgeschwindigkeit im Blei, Konzentrations- und Diffusionsgeschwindigkeit in der Bleiphase usw.

Wie dem auch sei, hält man π, das man nicht zu hoch gewählt hat, an der Kathode konstant, so wird der Anteil von π, der auf das Hindurchfliessen des Stromes durch die Doppelschicht entfällt, immer kleiner werden, bis schliesslich der Strom ganz erlischt. Es wird dann so viel unedles Metall im Blei angehäuft sein, dass die ganze Potentialdifferenz π auf die chemische Potentialdifferenz (Polarisationsspannung, Gegenspannung) entfällt. Da bei der Stromdichte $d = 0$ durch die Elektrolyse keine störenden Kräfte in das chemische System eingeführt werden, so befindet sich jetzt das chemische System (Bleiphase + Salzschmelze) im Gleichgewicht und es gilt:

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{P_{Na}}{[\overset{+}{Na}]} = \frac{R \cdot T}{2F} \ln \frac{P_E}{[\overset{++}{E}]}$$

oder

$$\frac{P_{Na}}{[\overset{+}{Na}]} = \frac{P_E^{1/2}}{[\overset{++}{E}]^{1/2}}.$$

Setzen wir P_{Na} proportional der Konzentration $[Na]^m$ und P_E proportional $[E]^n$, so wird weiter:

$$\frac{[\overset{+}{\overset{+}{E}}]}{[\overset{+}{Na}]^2} = K \cdot \frac{[E]^n}{[Na]^{2m}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{[\overset{+}{\overset{+}{E}}][Na]^{2m}}{[\overset{+}{Na}]^2[E]^n} = K,$$

d. h. wir bekommen die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes, die ja notwendig aus der Nernstschen Formel folgt.

Wenn wir also die Salzschmelze mit konstantem Kathodenpotential so lange elektrolysieren, bis die Stromstärke auf 0 herabsinkt, so wird es uns bei Gültigkeit oder auch bei Ungültigkeit der Nernstschen Formel klar sein, dass wir zu einem Gleichgewicht zwischen der Bleiphase und dem Salzgemisch kommen. Aus den Formeln (1) und (2) folgt für $d_1 = d_2 = 0$, dass zu einer bestimmten, konstant bleibenden Zusammensetzung der Salzschmelze, d. h. bestimmter $[\overset{+}{Na}]$ und $[\overset{+}{\overset{+}{E}}]$, ein ganz bestimmtes P_{Na} bzw. P_E oder eine ganz bestimmte Konzentration von Na und E im Blei gehören. Das Verhältnis von Na und E im Blei wird im allgemeinen vom Verhältnis des Na und E in der Salzschmelze ganz verschieden sein.

β) Schmelzflusselektrolyse mit konstanter Stromdichte.

Wenn wir nun statt mit konstantem Kathodenpotential mit konstanter Kathodenstromdichte (bzw. konstanter Stromstärke) elektrolysieren, so wird bei konstant gehaltener Zusammensetzung der Salzschmelze das Natrium und das Erdalkalimetall im Blei sich zunächst so abscheiden, dass sie vom Gleichgewichtszustand mit der Salzschmelze mehr oder weniger weit entfernt sein werden. Die Grössen $d_1 \cdot W$ bzw. $d_2 \cdot W$ von Gleichung (1) und (2) stellen störende, dem chemischen System von aussen aufgezwungene Kräfte dar, welche eine Einstellung des Gleichgewichts hindern. Die unedlen Metalle, die, wie wir voraussetzen, durch mechanische Rührung oder schnelle Diffusion in der Bleiphase sich genügend homogen verteilen, werden im allgemeinen in einem ganz anderen Verhältnis aus der Salzschmelze herauselektrolysiert, als sie sich erstens in der Salzschmelze vorfinden und als sie zweitens in der Bleiphase mit der Salzschmelze im Gleichgewicht stehen. Es gibt aber auch jetzt eine Möglichkeit, dass die Bleiphase bei endlicher Elektrolysierstromstärke mit der Salzschmelze stets nahezu im Gleichgewicht ist. Dies ist nämlich dann der Fall, wenn die bisher noch gar nicht betrachtete chemische Reaktionsgeschwindigkeit der im Blei aufgelösten unedlen Metalle mit der Salzschmelze gegenüber der Abscheidungsgeschwindigkeit der unedlen Metalle durch den Strom gross ist; dann werden sich die elektrochemisch erzeugten Legierungen des Bleis mit den unedlen Metallen

rasch mit der Salzschmelze ins Gleichgewicht setzen und der Elektrolysierstrom wird nennenswerte Abweichungen vom Gleichgewicht nicht erzeugen können. Aus dem Verhalten der auf rein chemischem Wege hergestellten Bleilegierungen mit den Alkalien ist eine grosse Reaktionsgeschwindigkeit derselben mit der Salzschmelze direkt festgestellt worden, so dass die oben geäusserte Ansicht zu Recht bestehen bleibt. Wir haben also auch von theoretischen Gesichtspunkten aus keine Veranlassung, an der Gleichgewichtseinstellung in der Schmelzflusselektrolyse, die bei der Reaktion

$$Na + KCl \rightleftarrows NaCl + K$$

direkt nachgewiesen ist, bei den Reaktionen

$$2Na + ECl_2 \rightleftarrows 2NaCl + E$$

zu zweifeln.

VI. Betrachtung der Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenregel und des Massenwirkungsgesetzes.

Wir wollen nunmehr das Gleichgewicht der Reaktion:

$$2Na + ECl_2 \rightleftarrows 2NaCl + E,$$

wo E ein Erdalkalimetall bedeuten soll, vom Standpunkt der Phasenregel betrachten.

Wir haben es mit 4 Bestandteilen zu tun, mit *Pb*, *Na*, *E* und *Cl*. Die Anzahl der Phasen ist 2, wir haben nämlich die Bleiphase und die Salzschmelze. Den Druck denken wir uns einfacher durch einen Stempelkolben als durch Luft ausgeübt. Aus der Phasenregel

$$P + F = B + 2$$

folgt dann, dass die Anzahl der verfügbaren Freiheiten 4 ist. Welche Freiheiten weist das in Frage stehende System überhaupt auf? Temperatur, Druck, die Zusammensetzung der Salzschmelze, die Anzahl *Na*-Atome auf 100 Atome Blei und die Anzahl der Erdalkaliatome auf 100 Atome Blei in der Bleiphase. Legen wir Temperatur, Druck, die Zusammensetzung der Salzschmelze und die Anzahl der Alkaliatome auf 100 Atome Blei fest, so ist die Anzahl Erdalkaliatome auf 100 Atome Blei nicht mehr frei, sondern eindeutig bestimmt. Oder legen wir Temperatur, Druck, die Zusammensetzung der Salzschmelze, sowie die Anzahl der Erdalkaliatome auf 100 Atome Blei fest, so ist auch über die Anzahl der *Na*-Atome auf 100 Atome Blei in der Bleiphase verfügt.

Wenn wir bedenken, dass auch das Blei nach den Reaktionen:

$$Pb + 2NaCl \rightleftarrows PbCl_2 + 2Na$$

und

$$Pb + ECl_2 \rightleftarrows PbCl_2 + E,$$

wenn auch infolge der edlen Natur des *Pb* nur spurenweise reagieren kann, so können wir auch über die folgenden vier Freiheiten verfügen. Über Temperatur, Druck, die Zahl der $PbCl_2$-Moleküle auf 100 Moleküle *NaCl* und der ECl_2-Moleküle auf 100 Moleküle *NaCl*. Dann ist auch über die Zusammensetzung der Bleiphase, d. h. über die Anzahl *Na*- und *E*-Atome auf 100 Atome Blei verfügt.

Mit dieser Forderung der Phasenregel steht der experimentelle Befund sowohl bei den Gleichgewichten des Natriums mit den Erdalkalien und ihren geschmolzenen Chloriden als auch bei den Gleichgewichten des Natriums mit Kalium und ihren geschmolzenen Chloriden im Einklang.

Wie nämlich die Figuren zeigen, gehört bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck zu jeder Zusammensetzung der Salzschmelze ein ganz bestimmtes Mengenverhältnis des Natriums und des Erdalkalimetalls bzw. des Kaliums in der Bleiphase.

Wir wenden uns nunmehr der Betrachtung der Gleichgewichte vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes zu. Nach diesem gilt z. B. für das Gleichgewicht

$$2Na + BaCl_2 \rightleftarrows Ba + 2NaCl$$

die Beziehung

$$\frac{[Na]_s^2}{[Ba]_s} = K\frac{[NaCl]^2}{[BaCl_2]}, \tag{3a}$$

worin die Klammergrössen Mole pro Liter oder ccm bedeuten, der Index *s* andeuten soll, dass es sich um Konzentrationen in der Salzschmelze handelt und *K* die Konstante des Massenwirkungsgesetzes ist. An Stelle der Gleichgewichtskonzentrationen der freien *Na*- und *Ba*-Atome in der Salzschmelze, die wegen ihrer geringen Grösse einer direkten Bestimmung nicht zugänglich sind, haben wir nun diesen unbekannten Gleichgewichtskonzentrationen proportionale Grössen bestimmt, nämlich die Konzentrationen der betreffenden Stoffe im Blei.

Ein Stoff verteilt sich nach dem Verteilungssatz von Nernst zwischen zwei Lösungsmitteln derart, dass unabhängig von seiner Gesamtmenge das Verhältnis seiner Konzentrationen in beiden konstant ist, falls sein Molekularzustand in beiden Lösungsmitteln der gleiche ist.

Macht man nun zunächst die einfachste Voraussetzung und nimmt an, dass Barium und Natrium im Blei, ohne chemisch mit ihm zu reagieren, einatomig gelöst sind, so erhält man

$$[Na]_s = k \cdot [Na]_{Pb} = k \cdot \frac{\text{Gewichtsproz. } Na}{23{\cdot}0 \cdot v}$$

und

$$[Ba]_s = k' \cdot [Ba]_{Pb} = k' \cdot \frac{\text{Gewichtsproz. } Ba}{137{\cdot}4 \cdot v},$$

wo 23·0 und 137·4 die Atomgewichte von *Na* und *Ba* sind, der Index *Pb* die Bleiphase andeutet und v das Volumen von 1 g der Bleilegierung bedeutet. Unter der Annahme einfacher Salzmoleküle in der Salzschmelze erhält man ferner

$$[NaCl] = \frac{\text{Gewichtsproz. } NaCl}{58{\cdot}5\, v'} \quad \text{und} \quad [BaCl_2] = \frac{\text{Gewichtsproz. } BaCl_2}{208{\cdot}3 \cdot v'},$$

wo 58·5 bzw. 208·3 die Molekulargewichte von $NaCl$ bzw. $BaCl_2$ sind und v' das Volumen von 1 g Salzgemisch ist. Setzt man diese Ausdrücke in Gleichung (3a) ein, so erhält man:

$$\frac{(\text{Gewichtsproz. } Na)^2 \cdot 137{\cdot}4}{\text{Gewichtsproz. } Ba \cdot 23^2 \cdot v} = K' \cdot \frac{(\text{Gewichtsproz. } NaCl)^2 \cdot 208{\cdot}3}{\text{Gewichtsproz. } BaCl_2 \cdot 58{\cdot}5^2 \cdot v'},$$

oder, wenn man zunächst näherungsweise v konstant ansieht (die Bleilegierungen sind höchstens 20%ig) und die Konstanten alle zusammenfasst

$$\frac{(\text{Gewichtsproz. } Na)^2}{\text{Gewichtsproz. } Ba} = K'' \frac{(\text{Gewichtsproz. } NaCl)^2}{\text{Gewichtsproz. } BaCl_2 \cdot v'},$$

oder

$$\frac{(\text{Gewichtsproz. } Na)^2 \cdot \text{Gewichtsproz. } BaCl_2 \cdot v'}{\text{Gewichtsproz. } Ba \cdot (\text{Gewichtsproz. } NaCl)^2} = K''. \qquad (3b)$$

Das Volumen v' von 1 g der Salzmischung können wir für Zimmertemperatur unter Voraussetzung der Additivität der Volumina ausrechnen. Die nötigen Daten (Dichten) sind in Tabelle 5 zusammengestellt:

Tabelle 5.
Dichten der verwendeten Salze.

	Zimmertemp.	1000° C.
$NaCl$	1·99	1·45
KCl	1·96	1·39
$BaCl_2$	3·86	
$SrCl_2$	3·05	
$CaCl_2$	2·26	

Wenn wir nur die Konstanz der Grösse K'' des Massenwirkungsgesetzes [Gleichung (3b)] beurteilen wollen, so genügt es, die Daten für

Zimmertemperatur zu nehmen und den Temperatureinfluss bei allen Salzen als gleich gross anzusehen. Es ist auch ausreichend für diesen Zweck, die Dichten von $NaCl$, KCl und $CaCl_2$ auf 2 abzurunden, die des $SrCl_2$ als 3, und die von $BaCl_2$ als 4 zu nehmen.

Tabelle 6.

	Nr.	Gleichgewichtszusammensetzung der Salzschmelze in Gewichtsprozent ECl_2	$NaCl$	(Gewichtsprozent $NaCl)^2$	$\frac{1000 \cdot \text{Gewichtsprozent } ECl_2}{(\text{Gewichtsprozent } NaCl)^2}$	Gleichgewichtsgehalt der Bleiphase in Gewichtsprozent E	Na	(Gewichtsprozent $Na)^2$	$\frac{(\text{Gewichtsprozent } Na)^2}{\text{Gewichtsprozent } E}$	v' Volumen von 1 g Salzgemisch ccm	$\frac{1000 \cdot (\text{Gew.-Proz. } Na^2) \cdot (\text{Gew.-Proz. } ECl_2) \cdot v'}{(\text{Gew.-Proz. } E) \cdot (\text{Gew.-Proz. } NaCl)^3}$
Ba	1	21·6	78·4	6170	3·5	4·5	3·64	13·3	2·96	0·44	4·6
	2	39	61	3726	10·8	14·0	4·51	20·3	1·45	0·40	6·3
	3	52	48	2315	22·5	15·0	2·73	7·5	0·50	0·37	4·2
	4	74	26	676	109·5	15·6	0·82	0·68	0·04	0·32	1·4
Sr	5	31	69	4770	6·5	8·8	4·1	16·8	1·91	0·45	5·6
	6	53·3	46·7	2180	24·5	9·3	1·2	1·44	0·16	0·41	1·6
	7	85	15	225	378·0	10·4	0·14	0·02	0·002	0·36	0·27
Ca	8	18·4	81·6	6670	2·76	1·91	2·57	6·04	3·16	0·50	4·35
	9	38·8	61·2	3750	10·3	4·25	1·41	1·99	0·47	0·50	2·4
	10	58·5	41·5	1725	33·9	7·43	0·87	0·76	0·10	0·50	1·75

In der ohne weiteres verständlichen Tabelle 6 ist die Grösse K'' von Gleichung (3b) nach dem Massenwirkungsgesetz berechnet. Man erkennt, dass die Grösse K'' für die *Ba*-Reaktion um das 4·5fache, für die *Sr*-Reaktion um das 20fache und für die *Ca*-Reaktion um das 2·5fache schwankt. Von einer Konstanz der Grösse K'' kann also keine Rede sein.

Eine ausserordentlich viel bessere Konstanz erzielt man, wenn man den Ausdruck:

$$\frac{\text{Atomproz. } Na \cdot \text{Molproz. } ECl_2}{\text{Atomproz. } E \cdot \text{Molproz. } NaCl} = K \qquad (4)$$

bildet, was in der letzten Kolonne von Tabelle 4 geschehen ist; der Ausdruck schwankt bei der *Ba*-Reaktion um 20% um seinen Mittelwert 0·33 herum, bei der *Sr*-Reaktion um 50% um seinen Mittel-

wert 0·21, bei der *Ca*-Reaktion um 25% um seinen Mittelwert 0·21. Die Konstanz des erwähnten Ausdrucks gilt, obwohl die Konzentration des $BaCl_2$ um das 6fache, die des $SrCl_2$ um das 5fache, die des $CaCl_2$ um das 4fache, die des *Na* um das 30fache, die des *Ba* um das 5fache, die des *Sr* und *Ca* um das 3fache variiert. Wie können wir nun vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes die Konstanz dieses Ausdruckes erklären?

Wir müssten die Annahme machen, dass in der Salzschmelze das $NaCl$ hauptsächlich in Form von Doppelmolekülen vorliegt, während die Moleküle $BaCl_2$ als einfache vorhanden sind. Für die Bleiphase müsste angenommen werden, dass das *Na* in Form von Doppelmolekülen Na_2, dagegen das *Ba* in Form von einfachen Atomen im Blei gelöst ist. Dann würde gemäss der Reaktion

$$2\,Na + BaCl_2 \rightleftarrows Na_2Cl_2 + Ba$$

das Massenwirkungsgesetz ergeben:

$$\frac{[Na]_s^2}{[Ba]_s} = K \cdot \frac{[Na_2Cl_2]}{[BaCl_2]},$$

worin $[Na]_s$ die Konzentration der *Na*-Atome in der Salzschmelze bedeutet. Aus dem Dissoziationsgleichgewicht in der Bleiphase

$$Na_2 \rightleftarrows 2\,Na$$

würde dann folgen

$$\frac{[Na]_{Pb}^2}{[Na_2]_{Pb}} = K' \quad \text{bzw.} \quad [Na]_{Pb} = \sqrt{K'[Na_2]_{Pb}},$$

wo der Index *Pb* die Bleiphase bezeichnet. Aus dem Nernstschen Verteilungssatz folgt dann

$$[Na]_s^2 = k^2 \cdot [Na]_{Pb}^2 = k'[Na_2]_{Pb}$$

und bei geringer Dissoziation der *Na*-Moleküle im Blei

$$[Na]_s^2 = k' \cdot \frac{\text{Gewichtsproz. } Na}{46\,v},$$

wo v das Volumen von 1 g Legierung ist. Es folgt dann weiter

$$\frac{\text{Gewichtsproz. } Na \cdot 137{\cdot}4}{\text{Gewichtsproz. } Ba \cdot 46} = K \frac{\text{Gewichtsproz. } NaCl \cdot 208{\cdot}3}{\text{Gewichtsproz. } BaCl_2 \cdot 117},$$

oder auch

$$\frac{\text{Atomproz. } Na \cdot \text{Molproz. } BaCl_2}{\text{Atomproz. } Ba \cdot \text{Molproz. } NaCl} = K,$$

d. h. die mit dem Experiment übereinstimmende Beziehung.

Aber auch wenn Verbindungen zwischen *Na*, *Ba*, *Sr*, *Ca* mit Blei vorliegen, mit den Molekülen Na_2Pb_m und $BaPb_n$, $SrPb_n$, $CaPb_n$ und

die Lösungen dieser Verbindungen in Blei verdünnt sind, und wenn weiter in der Salzschmelze $NaCl$ hauptsächlich in Form von Doppelmolekülen Na_2Cl_2, dagegen $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$ in Form einfacher Moleküle vorliegen, folgt die obige Beziehung (4). Die Plumbisierung der Na_2-Moleküle und Erdalkaliatome beeinflusst die obigen Überlegungen nicht, so lange die Lösungen im Blei verdünnt sind. Denn so lange darf man in den Dissoziationsgleichungen

$$Na_2Pb_m \rightleftarrows 2\,Na + m\,Pb$$
$$BaPb_n \rightleftarrows Ba + n\,Pb$$

die Bleikonzentration konstant und daher $[Na]_{Pb}$ der Wurzel aus dem Na-Gehalt der Bleiphase und $[E]_{Pb}$ dem Erdalkaligehalt der Bleiphase proportional setzen.

Bei konzentrierteren Lösungen dieser Verbindungen folgt ebenfalls die obige Beziehung für den Fall, dass in den Formeln Na_2Pb_m und $BaPb_n$ die Koeffizienten m und n gleich gross sind. Dann sind nämlich die Konzentrationen der freien Na- und Ba-Atome in der Bleiphase nach den Reaktionen

$$Na_2Pb_m \rightleftarrows 2\,Na + m\,Pb$$

und

$$BaPb_n \rightleftarrows Ba + n\,Pb$$

gegeben durch

$$[Na]_{Pb} = C' \sqrt{\frac{[Na_2Pb_m]}{[Pb]^m}}$$

und

$$[Ba]_{Pb} = C'' \frac{[BaPb_n]}{[Pb]^n},$$

daher wird der Quotient $\frac{[Na]_s^2}{[Ba]_s}$ für die Salzschmelze proportional dem Ausdruck

$$\frac{[Na_2Pb_m]}{[Pb]^m} \cdot \frac{[Pb]^n}{[BaPb_n]},$$

der wieder bei Gleichheit von m und n und bei geringer Dissoziation der Alkalibleiverbindung proportional wird

$$\frac{\text{Gewichtsproz. } Na \cdot 137{\cdot}4}{\text{Gewichtsproz. } Ba \cdot 46},$$

so dass auch jetzt wieder der experimentelle Befund resultiert.

Es erhebt sich nun die Frage, ob die oben gemachten Annahmen plausibel sind. Von Erstarrungskurven sind die folgenden uns hier interessierenden aufgenommen worden: $Na \mid Pb$; $K \mid Pb$; $Ca \mid Pb$; $Ba \mid Pb$.

Sie sind in den Fig. 3—6 wiedergegeben. Von *Sr* | *Pb* ist das Zustandsdiagramm leider nicht aufgenommen.

Aus den Diagrammen ist zu ersehen, dass die Molekülsorten Na_2Pb_5, Na_2Pb_2, Na_2Pb; K_2Pb_8, K_2Pb_4, K_2Pb; $CaPb_3$, $CaPb$; $BaPb_3$ und in

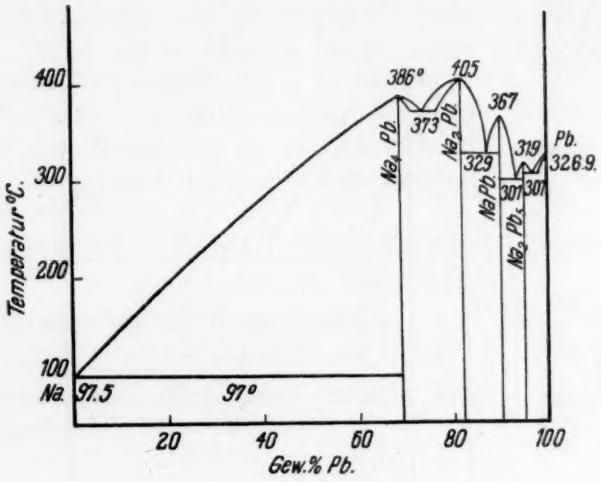


Fig. 3.

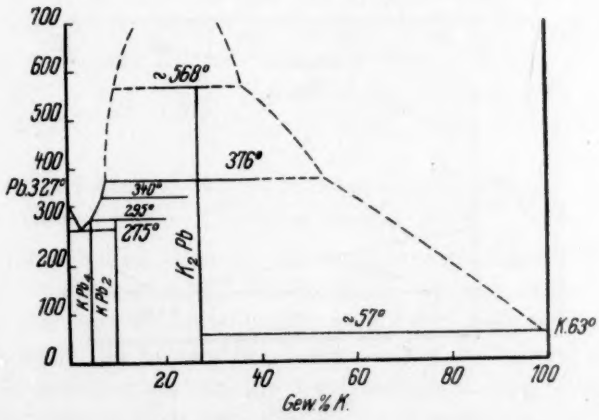


Fig. 4.

Analogie zu *Ca* auch *BaPb* und dann wohl auch analog beim Strontium $SrPb_3$ und *SrPb* in Frage kommen. Da aus dem Zustandsdiagramm nur die Gewichtsverhältnisse in der Zusammensetzung der einzelnen Stoffgattungen, nicht aber die Einfachen oder Vielfachen der

Molekulargewichte folgen, sind wir zur Annahme obiger Molekularformeln berechtigt.

Es scheinen nur solche Verbindungen des Bleis mit den Alkalimetallen in Legierungen des Bleis mit wenig Alkali

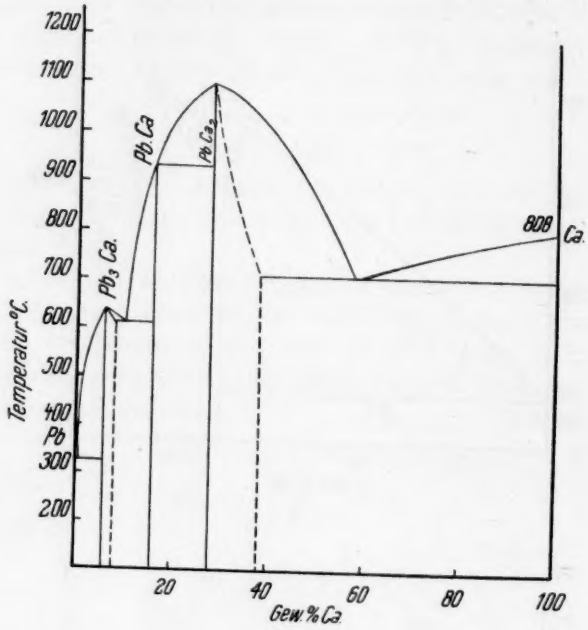


Fig. 5.

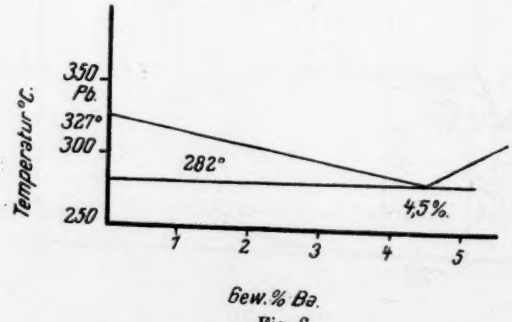


Fig. 6.

vorzukommen, welche im Molekül 2 Atome des einwertigen Alkalimetalls enthalten, und solche Verbindungen des Bleis mit Erdalkalimetallen in Legierungen des Bleis mit wenig Erdalkali, welche im Molekül nur ein Atom des zweiwertigen

Erdalkalimetalls binden. Unsere obigen Annahmen über das Verhalten der Alkalien und Erdalkalien in der Bleiphase erscheinen als durchaus im Einklang mit dem experimentellen Befund.

Für die Annahme, dass in Salzschmelzen die Moleküle $NaCl$ und KCl, also die Moleküle der Chloride der einwertigen Alkalimetalle assoziiert sind, sprechen die Messungen der Oberflächenspannung von Jaeger[1]). Diese ergeben nämlich für die genannten Salzschmelzen abnorm kleine Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung, was nach Eötvös[2]) auf Assoziation zurückzuführen ist. Für die Chloride der zweiwertigen Erdalkalien, die nach unserer Auffassung nicht assoziiert sein sollen, liegen leider noch keine Messungen der Oberflächenspannungen vor.

Es ist nun zweckmässig, die Gleichgewichtsresultate für die Reaktion

$$2\,Na + ECl_2 \rightleftarrows 2\,NaCl + E$$

mit den Gleichgewichtsdaten der Reaktion:

$$Na + KCl \rightleftarrows NaCl + K$$

zu vergleichen. Für diese letzte Reaktion folgt aus dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[Na]_s}{[K]_s} = K\frac{[NaCl]}{[KCl]}.$$

Nehmen wir zunächst das Na und K im Blei als einatomig gelöst, sowie die Salze $NaCl$ und KCl in der Salzschmelze als nicht assoziiert an, so folgt nach dem Nernstschen Verteilungssatz:

$$\frac{[Na]_{Pb}}{[K]_{Pb}}\cdot\frac{[KCl]}{[NaCl]} = K' \quad \text{oder} \quad \frac{\text{Atomproz. } Na \cdot \text{Molproz. } KCl}{\text{Atomproz. } K \quad \text{Molproz. } NaCl} = K'' \qquad (5)$$

bzw.

$$\frac{\text{Gewichtsproz. } Na}{\text{Gewichtsproz. } K}\cdot\frac{\text{Gewichtsproz. } KCl}{\text{Gewichtsproz. } NaCl} = K'''. \qquad (5a)$$

Auch für den Fall, dass die K- und Na-Atome nur wenig dissoziierende Verbindungen KPb_m, $NaPb_n$ bilden, die sich verdünnt im Blei lösen, folgt aus dem Massenwirkungsgesetz die Beziehung (5) bzw. (5a). Aber auch wenn die Lösung der Verbindungen KPb_m und $NaPb_n$ im Blei eine konzentriertere ist, die Koeffizienten m und n gleich sind und die Alkalibleiverbindungen nur wenig dissoziieren, so folgen die Beziehungen (5) und (5a).

Wenn wir nun weiter in die theoretische Behandlung des Gleichgewichtes $Na + KCl \rightleftarrows NaCl + K$

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **101**, 1 (1917).

[2]) Siehe z. B. Nernst, Theor. Chemie, 7. Aufl., S. 295.

dieselben Gesichtspunkte einführen, die wir bei den Gleichgewichten mit den Erdalkalien bereits angewendet haben, so müssen wir auch hier annehmen, dass in den Salzschmelzen hauptsächlich Na_2Cl_2 und K_2Cl_2 Moleküle vorliegen. Wenn dann im Blei Na und K hauptsächlich als Na_2 und K_2 Moleküle gelöst sind oder wenn sie im Blei hauptsächlich als K_2Pb_m und Na_2Pb_n verdünnt gelöst existieren oder wenn sie hauptsächlich als K_2Pb_m und Na_2Pb_n ($m = n$) verdünnter oder konzentrierter gelöst sind, so folgt aus dem Massenwirkungsgesetz ebenfalls die Beziehung (5) bzw. (5a). Wir können dann nämlich die Reaktion schreiben:

$$2\,Na + K_2Cl_2 \rightleftarrows Na_2Cl_2 + 2\,K$$

und erhalten dann nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[Na]_s^2}{[K]_s^2} = K \cdot \frac{[Na_2Cl_2]}{[K_2Cl_2]}$$

oder

$$\frac{[Na]_{Pb}^2 \cdot [K_2Cl_2]}{[K]_{Pb}^2\ [Na_2Cl_2]} = K'.$$

Dies wird unter den oben genannten Voraussetzungen

$$\frac{\text{Atomproz. } Na \cdot \text{Molproz. } KCl}{\text{Atomproz. } K \cdot \text{Molproz. } NaCl} = K''$$

oder

$$\frac{\text{Gewichtsproz. } Na \cdot \text{Gewichtsproz. } KCl}{\text{Gewichtsproz. } K \cdot \text{Gewichtsproz. } NaCl} = K'''.$$

Natürlich werden wir für das Gleichgewicht:

$$Na + KCl \rightleftarrows NaCl + K$$

nur die letztgenannten Gesichtspunkte heranziehen, die im Einklang mit den bei den Erdalkaligleichgewichten verwendeten stehen.

Wie nun sowohl aus den rein chemischen als elektrochemischen Gleichgewichtsmessungen am K folgt, stehen auch diese Messungen mit dem Massenwirkungsgesetz in Einklang. Sowohl in Tabelle 2 als in Tabelle 3 ist der Ausdruck von Gleichung (5) gebildet, und man sieht, dass er innerhalb 20% konstant ist.

Sowohl aus den Tabellen 2, 3 als 4 ist zu entnehmen, dass, wenn auch die Konstanten des Massenwirkungsgesetzes von dem Mittelwert nur relativ wenig abweichen, doch ein systematischer Gang der Konstanten vorhanden ist. Mit sinkendem Gehalt der Salzschmelze an $NaCl$ bzw. mit steigendem Gehalt der Salzschmelze an Erdalkalichlorid bzw. KCl nimmt die Konstante in allen Fällen ab. Dies kann bei

unserer ganz einfachen Berechnungsweise auch nicht Wunder nehmen. Wir haben ja die Dissoziation der Salzschmelze in keiner Weise berücksichtigt. Wenn wir nun aber bei unserer Ableitung von Gleichung (5) aus dem Massenwirkungsgesetz die Grösse $[Na_2Cl_2]$ proportional setzen den Molprozent $NaCl$ oder den Gewichtsprozent $NaCl$ in der Salzschmelze, d. h. der insgesamt in der Volumeneinheit befindlichen Kochsalzmenge, so berücksichtigen wir nicht, dass mit steigender Verdünnung des Kochsalzes ein immer grösser werdender Bruchteil von Na_2Cl_2 in $2\,NaCl$ und wahrscheinlich auch in die Ionen[1]) $2\,Na$ und $2\,Cl$ dissoziiert. Wir setzen also mit steigender Verdünnung des Kochsalzes zu grosse Zahlen in den Nenner des Ausdrucks (5)

$$\frac{\text{Atomproz. } Na}{\text{Atomproz. } E \text{ oder } K} \cdot \frac{\text{Molproz. } ECl_2 \text{ oder } KCl}{\text{Molproz. } NaCl}$$

ein, wodurch die Konstante mit steigender Verdünnung zu klein herauskommt. Das Umgekehrte gilt natürlich für den Einfluss der steigenden Konzentrierung an ECl_2 oder K_2Cl_2. Da die steigende Verdünnung des $NaCl$ mit einer steigenden Konzentration an ECl_2 oder K_2Cl_2 verknüpft ist, müssten mit steigender Konzentration an ECl_2 und K_2Cl_2 stärker wachsende Zahlen in den Zähler von Ausdruck (5) eingesetzt werden, was ebenfalls das systematische Kleinerwerden der Konstanten von Ausdruck (5) mit sinkender $NaCl$-Konzentration verhindern würde. Bei unserer Unkenntnis über die Dissoziation der Salzdoppelmoleküle in einfache, oder der binären und ternären Salzmoleküle in Ionen würde es aussichtslos sein, für die oben angegebenen Zahlen Korrekturen einzuführen.

Wir haben für alle untersuchten Reaktionen einfach die Mittelwerte aus den Zahlenwerten von Ausdruck (5) gebildet[2]) und haben sie mit genügender Genauigkeit als Konstante des Massenwirkungsgesetzes angesehen. Aus dieser mittleren Konstanten K sind dann für jede gegebene Zahl von Molprozent ECl_2 oder KCl die im Gleichgewicht zugehörigen Atomprozent E bzw. K berechenbar. Bezeichnen wir die Molprozent ECl_2 oder KCl mit x, die zugehörigen Atomprozent E oder K mit y, so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz

[1]) Die Dissoziation der binären und ternären Salze in die Ionen ist, weil das Anion gemeinsam ist, in unserer Salzschmelze nicht ohne eine nähere Diskussion genau überschaubar.

[2]) Nur bei den *Sr*-Versuchen ist statt des Mittelwertes 0·21 der Wert 0·23 angenommen, da Versuch 7 infolge des sehr kleinen *Na*-Wertes eine grössere Unsicherheit hat.

$$\frac{100-y}{y}\cdot\frac{x}{100-x}=K \tag{6a}$$

oder:

$$100x+xy(K-1)-100Ky=0 \tag{6b}$$

bzw.

$$y=\frac{100x}{100K-(K-1)x}. \tag{7}$$

Wir erkennen also aus Gleichung (6), dass das Massenwirkungsgesetz eine Kurve 2. Grades liefert, und dass nach Gleichung (7) zu jedem x leicht das zugehörige y berechnet werden kann. In den Tabellen 7—10 sind nun mit den Konstanten $K = 0{\cdot}33$, $0{\cdot}23$, $0{\cdot}21$ und 12 für die Reaktionen des *Ba*, *Sr*, *Ca* und *K* für diejenigen x-Werte, mit denen experimentiert wurde, die zugehörigen y-Werte errechnet worden und die direkt experimentell bestimmten vergleichsweise daneben gestellt.

Tabelle 7.

$2\,Na + BaCl_2 \rightleftarrows 2\,NaCl + Ba$; $K = 0{\cdot}33$.

Molprozent $BaCl_2$	Atomproz. *Ba* berechnet	Atomproz. *Ba* gefunden
7·2	19	17
15·2	35	34
23·4	48	48
44·6	71	76

Tabelle 8.

$2\,Na + SrCl_2 \rightleftarrows 2\,NaCl + Sr$; $K = 0{\cdot}23$.

Molprozent $SrCl_2$	Atomprozent *Sr*	
	berechnet	gefunden
14·4	42	36
29·6	65	67
68	93	95

Tabelle 9.

$2\,Na + CaCl_2 \rightleftarrows 2\,NaCl + Ca$; $K = 0{\cdot}21$.

Molprozent $CaCl_2$	Atomprozent *Ca*	
	berechnet	gefunden
10·6	36	30
25	61	63·5
42·5	78	83

Tabelle 10.

$Na + KCl \rightleftarrows NaCl + K$; $K = 12$.

Molprozent KCl	Atomprozent *K*	
	berechnet	gefunden
51	8	7·4
68	15	16
92·5	51	58

Wie man aus den Tabellen 7—10 erkennt, stimmen die berechneten Werte y mit den beobachteten genügend überein; bei den grössten Werten von ECl_2 oder KCl sind die Abweichungen aus den S. 221 erwähnten Gründen am grössten.

In den Fig. 7—9 sind dann auch die experimentell gefundenen Kurven für die *Ba*-, *Sr*- und *Ca*-Gleichgewichte mit *Na* und ihren geschmolzenen Chloriden mit den aus den mittleren Konstanten errech-

neten zusammengestellt. Man erkennt auch hier die genügende Übereinstimmung bzw. die bereits auf ihre wahrscheinlichen Ursachen zurückgeführte grössere Abweichung für grössere Werte von x. Für das KNa-Gleichgewicht und seine Chloride ist die errechnete Kurve in Fig. 1 eingetragen. Die nach der chemischen und elektrochemischen Methode bestimmten y-Werte fallen mit der errechneten Kurve genügend zusammen, nur für grosse x-Werte ist die Abweichung etwas grösser.

In Fig. 10, die besonders instruktiv ist, sind die für die Gleichgewichte des *Ba*, *Sr*, *Ca*, *K* mit *Na* und ihren geschmolzenen Chloriden aus den mittleren Konstanten errechneten Kurven und weiter eine unter 45° gegen die Koordinatenachsen geneigte gerade Linie eingetragen. Es ist zunächst klar, dass sämtliche Kurven bei $x = y = 0$ anfangen und bei $x = y = 100$ enden müssen. Ist nämlich $x = 0$, d. h. haben wir es in der Schmelze mit reinem $NaCl$ zu tun, so kann sich im Blei auch nur $y = 0$ Atomprozent E oder K halten. Jede endliche Konzentration müsste ja mit $NaCl$ reagieren, und da das $NaCl$ verunreinigendes ECl_2 oder KCl aus der Schmelze entfernt zu denken ist, so würde erst dann Gleichgewicht eintreten, wenn alles E oder K aus der Bleiphase verschwunden ist. Wählt man umgekehrt $x = 100$, d. h. nimmt man reines ECl_2 oder KCl, so wird $y = 100$, d. h. es können sich nur 0 Atomprozent Natrium in der Bleiphase halten.

Wie verläuft nun die Gleichgewichtskurve zwischen den festgelegten Anfangs- und Endpunkten? Für den Fall, dass die beiden betrachteten Metalle die gleiche chemische Verwandtschaft zum Chlor haben oder auch die gleiche Tendenz haben, Metallionen in der Salzschmelze zu bilden, würde die Kurvenkonstante K den Wert 1 haben, und die Gleichung der Kurve würde, wie man aus Gleichung (7) sieht, $y = x$ werden, d. h. die Kurve 2. Grades würde in eine gerade Linie entarten. Zu 50 Molprozent ECl_2 und 50 Molprozent $NaCl$ würden auch 50 Atomprozent E und 50 Atomprozent Na in der Bleiphase gehören. Ist die Zahl der Molprozent ECl_2 dreimal so gross wie die der Molprozent $NaCl$, so muss auch die Zahl der Atomprozent E in der Bleiphase dreimal so gross sein wie die Atomprozent Na usw.

Wenn nun das fragliche Metall eine grössere Affinität zum Chlor hat als das Na bzw. eine grössere Tendenz hat, Metallionen in der Salzschmelze zu bilden als Na, so wird die Konstante K einen grösseren Wert als 1 haben, und die Kurve wird unterhalb der Linie gleicher Affinität verlaufen. Bei einer und derselben Zahl von Molprozent der

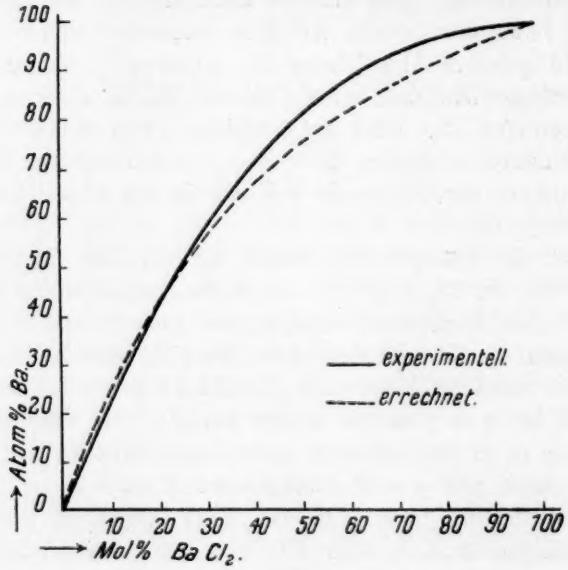

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Atom % Ba
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
Mol % Ba Cl2.
experimentell.
errechnet.

Fig. 7.

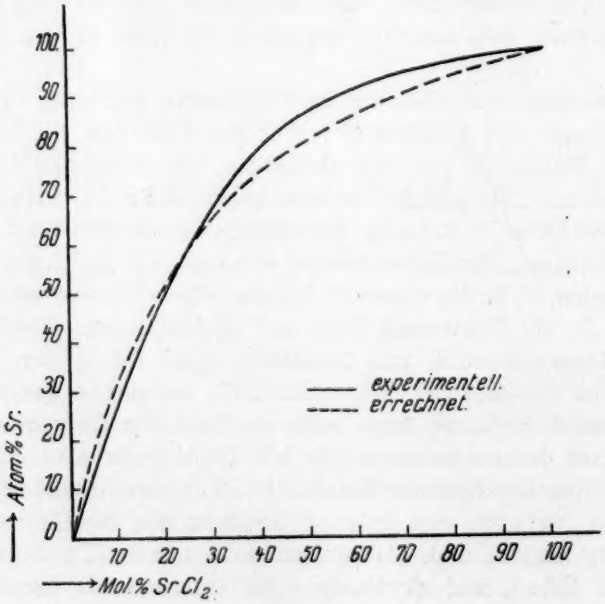

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Atom % Sr.
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
Mol % Sr Cl2.
experimentell.
errechnet.

Fig. 8.

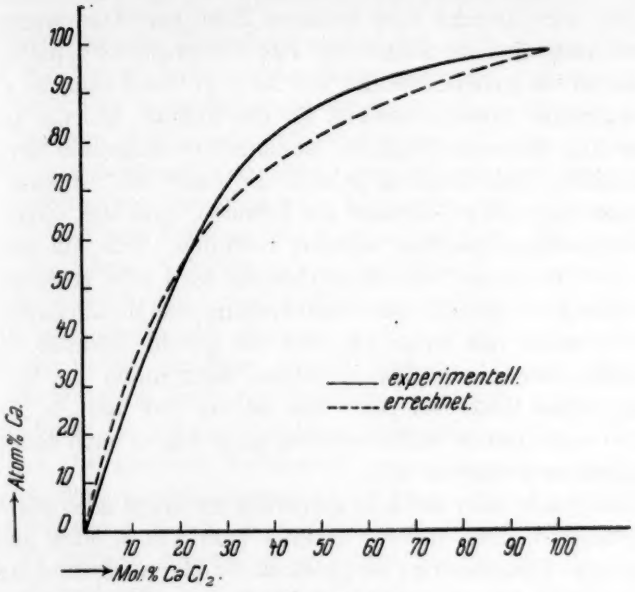

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Atom % Ca.
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
Mol % Ca Cl2.
experimentell.
errechnet.

Fig. 9.

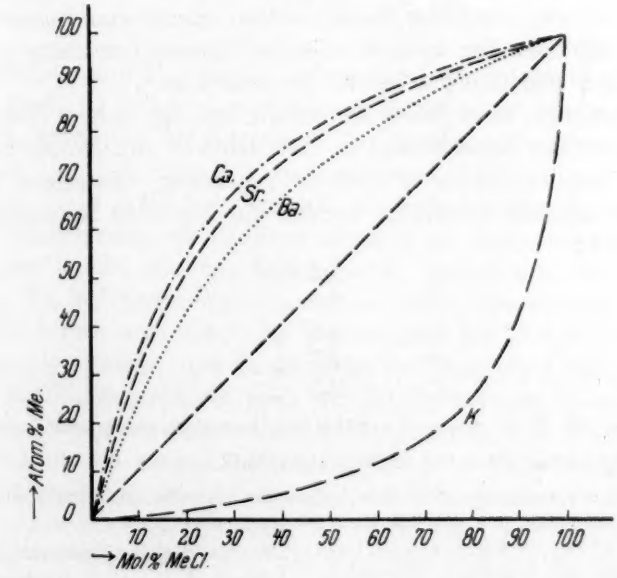

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Atom % Me.
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
Mol % MeCl.
Ca.
Sr.
Ba.
K

Fig. 10.

Metallchloride wird bereits eine kleinere Zahl von Atomprozent *Me* der Gegenwirkung des Metallchlorids das Gleichgewicht halten, als wenn das Metall die gleiche Affinität wie *Na* zum Chlor oder die gleiche Ionentendenz hätte. Dies ist der Fall für das Kalium, welches unedler als Natrium ist; deswegen läuft die Kaliumkurve unterhalb der Linie gleicher Affinität. Bei Metallen jedoch, die edler als *Na* sind, wird die Konstante einen Wert kleiner als 1 haben, und die Kurve wird oberhalb der Geraden gleicher Affinität verlaufen. Für ein und dieselbe Zahl von Molprozent des Metallchlorids wird eine grössere Zahl von Atomprozent des Metalls der Gegenwirkung des Metallchlorids das Gleichgewicht halten, als wenn das Salz die gleiche Affinität wie *Na* zu Chlor hätte oder die gleiche Tendenz, Metallionen in der Salzschmelze zu bilden hätte wie *Na*. Dies ist der Fall bei *Ba*, *Sr*, *Ca*, die der Reihe nach immer edler werden, ganz wie es nach dem periodischen System zu erwarten ist[1]).

Es ist klar, dass man auf dem geschilderten Wege noch die Affinität einer grösseren Zahl anderer Metalle zum Chlor oder auch zu anderen negativen Elementen im Vergleich zu *Na* oder auch einer anderen Basis messen kann, bzw. dass man allgemein gesprochen auf dem geschilderten Wege die Tendenz der verschiedenen Metalle, Metallionen in die Salzschmelze zu senden, messen kann und dass man so bei den hohen Temperaturen gegenüber Salzschmelzen ebenso eine Spannungsreihe der Metalle aufstellen kann wie dies bei Zimmertemperatur gegenüber wässerigen Salzlösungen bereits geschehen ist[2]).

Die Reihenfolge, in welcher die Metalle bei den hohen Temperaturen gegenüber der Salzschmelze in ihrer Edelkeit aufeinander folgen, ist dieselbe wie bei Zimmertemperatur gegenüber wässerigen Salzlösungen. Bei Zimmertemperatur wurden die folgenden Normalpotentiale gefunden[3]):

K	— 3·2 Volt
Na	— 2·8 „
Ba	— 2·8 „
Sr	— 2·7 „
Ca	— 2·5 „

[1]) Die Konstante K ist, wie noch erwähnt sei, numerisch gleich dem Quotienten $\frac{[Na]_{Pb}}{[Me]_{Pb}}$ für 50 Molprozent *NaCl* und 50 Molprozent *MeCl*.

[2]) Es ist zu erwarten, dass sich diese Metallspannungsreihe unabhängig von dem gewählten Kathodenmetall, d. i. unserem Falle *Pb* ergeben wird.

[3]) Siehe R. Abbeg, F. Auerbach, R. Luther, Messungen elektrochemischer Kräfte galvanischer Ketten mit wässerigen Elektrolyten. (Abhandl. d. Deutschen Bunsengesellschaft 1911.)

Wenn auch die Zahlenwerte unsicher sind und nicht direkt gemessen wurden, so kann an der Reihenfolge der Metalle kein Zweifel sein. Besonders bemerkenswert ist aber, dass die obigen unedlen Metalle in ihrer chemischen Stärke einander bei hohen Temperaturen und bei Salzschmelzen viel näher stehen als bei Zimmertemperatur und bei wässerigen Salzlösungen. Wir wollen einmal vergleichen die relative Stärke von Natrium und Kalium bei Zimmertemperatur gegen 1 norm. *NaCl* bzw. *KCl*-Lösung und bei 800° C. gegen eine Schmelze von 50 Molprozent *NaCl* und 50 Molprozent *KCl*. Nach Fig. 1 müssen etwa 10 mal mehr *Na*-Atome in der Bleiphase sein als *K*-Atome, wenn sie einander das Gleichgewicht gegen eine Schmelze von 50 Molprozent *NaCl* und 50 Molprozent *KCl* halten sollen bzw. ihr gegenüber das gleiche Potential aufweisen sollen. In wässeriger Lösung ist das normale *K*-Potential gegen die Wasserstoff-Elektrode $-3{\cdot}2$ Volt, das von *Na* dagegen $-2{\cdot}8$ Volt. Das Atomvolum von *K* ist etwa 44, das von *Na* 24. Die Konzentration der Natriumatome in reinem *Na* ist also doppelt so gross wie die der *K*-Atome in reinem Kalium. Nimmt man nun in erster Annäherung an, dass in der grundlegenden Nernstschen Formel

$$\pi = 0{\cdot}058 \log \frac{P_{Na}}{[\overset{+}{Na}]} \text{ Volt},$$

die Lösungstension P_{Na} des *Na* proportional der Konzentration der *Na*-Atome geht, so bedeutet eine Verzehnfachung der *Na*-Konzentration erst eine Steigerung der Negativität des Natriumpotentials um 58 Millivolt. Da die Differenz des Natrium- und Kalium-Normalpotentials $-2{\cdot}8 - (-3{\cdot}2) = 0{\cdot}4$ Volt beträgt, so bedeutet dies, dass erst bei einer Vergrösserung der *Na*-Konzentration um etwa das 10^7fache das *Na* ebenso unedel wie das Kalium wird. Sollten im Natrium hauptsächlich Na_2 Mol anzunehmen sein, so würde die Konzentration der freien *Na*-Atome und damit P_{Na} proportional der Wurzel aus der *Na*-Konzentration gehen, und es bedürfte zur Steigerung der Negativität des *Na* auf die des *K* einer noch viel beträchtlicheren Verdichtung des Natriums. Wenn nun auch die Normalpotentiale von *K* und *Na* sehr unsicher sind und ebenso die Anwendbarkeit der Nernstschen Formel, sowie die angenommene Abhängigkeit der Lösungstension von der Konzentration sehr zweifelhaft sind, so dürfte doch aus der obigen Betrachtung hervorgehen, dass bei Zimmertemperatur gegenüber wässeriger Lösung das *K* ausserordentlich viel stärker (unedler) ist als das *Na*, dass dagegen bei 800° C. gegenüber der

Salzschmelze eine starke Annäherung der beiden Alkalien stattfindet, wenn auch das Kalium noch immer unedler als das Natrium bleibt[1]).

In analoger Weise sehen wir beim Calcium, als dem am weitesten vom *Na* abweichenden Erdalkalimetall, dass etwa 5 mal mehr *Ca*-Atome als *Na*-Atome in der Bleiphase vorhanden sein müssen, wenn sie einander das Gleichgewicht gegen eine Schmelze von 50 Molprozent $CaCl_2$ und 50 Molprozent $NaCl$ halten sollen, d. h. ihr gegenüber das gleiche Potential haben sollen. Nimmt man das *Ca*-Normalpotential zu — 2·50 Volt, das des *Na* zu — 2·8 Volt an, so ist die Differenz 300 Millivolt. Unter denselben Annahmen wie oben müsste man das *Na* um das 10^5fache verdünnen, um sein Normalpotential gleich — 2·50 Volt werden zu lassen. Es würden dann in 1 ccm $^1/_{24} \cdot 10^{-5}$ Grammatome *Na* sein, während in reinem metallischen *Ca* in 1 ccm $^1/_{26}$ Grammatom enthalten ist. Es gehören also bei Zimmertemperatur 10^4mal mehr *Ca*-Atome pro 1 ccm dazu als *Na*-Atome, um das gleiche Potential gegenüber einer 1 norm. $CaCl_2$- bzw. 1 norm. $NaCl$-Lösung aufzuweisen, also sich gegenseitig in der Reaktion:

$$Ca + 2NaCl \rightleftarrows CaCl_2 + 2Na,$$

das Gleichgewicht zu halten. Wir sehen also, dass auch bei den Erdalkalien, ebenso wie beim Kalium eine starke Annäherung an die chemische Stärke des *Na* eintritt, wenn wir von Zimmertemperatur und wässerigen Salzlösungen zu hohen Temperaturen und Salzschmelzen übergehen. Wenn dies aber der Fall ist, dann ist anzunehmen, dass die Reaktionen

$$Na + KCl \rightleftarrows NaCl + K$$

oder

$$2Na + CaCl_2 \rightleftarrows 2NaCl + Ca$$

usw. nur eine kleine Wärmetönung aufweisen, und dass dann nach der Reaktionsisochore:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{R \cdot T^2}$$

[1]) Die Spannungsreihe der Metalle bei Zimmertemperatur gegenüber wässerigen Salzlösungen und bei hohen Temperaturen gegenüber Chloridschmelzen braucht durchaus nicht die gleiche sein. Der Temperatureinfluss kann für die verschiedenen Metalle ein verschiedener sein und die Lösungstension der Metalle, die eine Funktion von Metall und Nichtmetallphase ist, braucht in variabeln Salzschmelzen nicht der in wässerigen Salzlösungen parallel zu gehen. Während der Korrektur erschien eine sehr interessante Arbeit von G. Tammann, die Spannungen der Daniellketten mit flüssigen Chloriden und die Spannungsreihe der Metalle in flüssigen Chloriden, Zeitschr. f. anorg. Chemie **133**, 267 (1924), auf die wir in einer späteren Publikation zurückkommen werden.

auch der Temperaturkoeffizient der Gleichgewichte ein sehr kleiner ist. Dies steht im besten Einklang mit unserem epxerimentellem Befund, nach welchem für das *KNa*-Gleichgewicht eine Temperaturdifferenz von 200° C. kaum einen merklichen Einfluss auf das Gleichgewicht innerhalb unserer Versuchsfehler hat und nach welchem dasselbe auch für die Erdalkali-*Na*-Gleichgewichte gilt.

Es ist nun weiter klar, dass durch die oben bestimmten Gleichgewichte der Erdalkalien und des *K* mit Natrium und ihren geschmolzenen Chloriden auch die Gleichgewichte zwischen *Ba*, *Sr*, *Ca*, *K* und ihren geschmolzenen Chloriden untereinander festgelegt sind. Dies kann man leicht folgendermassen einsehen. Wir denken uns eine Salzschmelze von z. B. der gleichen Molzahl $BaCl_2$ und $SrCl_2$. Wir mischen dieser Salzschmelze eine beliebige Anzahl Mole $NaCl$ bei, so dass das Verhältnis

$$\frac{\text{Molzahl } BaCl_2}{\text{Molzahl } NaCl} = \frac{\text{Molzahl } SrCl_2}{\text{Molzahl } NaCl} = \frac{x}{100 - x}$$

werde. In dem System, welches aus fünf Bestandteilen (*Pb*, *Ba*, *Sr*, *Na* und *Cl*) besteht und zwei Phasen (die Salzschmelze und die Bleiphase) aufweist, sind fünf Freiheiten vorhanden. Wir können über Temperatur, Druck, das Verhältnis

$$\frac{\text{Molzahl } BaCl_2}{\text{Molzahl } NaCl}, \quad \frac{\text{Molzahl } SrCl_2}{\text{Molzahl } NaCl}$$

in der Salzschmelze und über die Atomzahlen *Na* in der Bleiphase frei verfügen. Dann ist auch die *Ba*- und *Sr*-Atomzahl in der Bleiphase festgelegt. Durch den Quotienten

$$\frac{\text{Molzahl } BaCl_2}{\text{Molzahl } NaCl} = \frac{x}{100 - x}$$

ist auch der Quotient

$$\frac{\text{Atomzahl } Ba}{\text{Atomzahl } Na} = \frac{y_1}{100 - y_1}$$

in der Bleiphase und durch den Quotienten

$$\frac{\text{Molzahl } SrCl_2}{\text{Molzahl } NaCl} = \frac{x}{100 - x}$$

auch der Quotient

$$\frac{\text{Atomzahl } Sr}{\text{Atomzahl } Na} = \frac{y_2}{100 - y_2}$$

in der Bleiphase festgelegt. Bildet man noch den Quotienten

$$\frac{\frac{y_1}{100-y_1}}{\frac{y_2}{100-y_2}} = \frac{\text{Atomzahl } Ba}{\text{Atomzahl } Sr},$$

so hat man den zu den gleichen Molzahlen $BaCl_2$ und $SrCl_2$ gehörigen Quotienten

$$\frac{\text{Atomzahl } Ba}{\text{Atomzahl } Sr}$$

gefunden, der ja gleich der Konstanten der Reaktion

$$Ba + SrCl_2 \rightleftarrows BaCl_2 + Sr$$

sein muss. Es ist ja unmittelbar einleuchtend, dass, wenn in der Schmelze $BaCl_2$, $SrCl_2$ und $NaCl$ und in der Bleiphase Ba, Sr und Na im Gleichgewicht sind, sie dies auch bei Wegnahme von $NaCl$ aus der Salzschmelze und von Na aus der Bleiphase sein müssen. Ausserdem kann, wenn man zu einer Mischung gleicher (x) Molzahlen $BaCl_2$ und $SrCl_2$ eine beliebige Molzahl $NaCl$ $(100-x)$ zusetzt, zwar das in der Bleiphase sich einstellende Verhältnis

$$\frac{\text{Atomzahl } Ba}{\text{Atomzahl } Na} = \frac{y_1}{100-y_1}$$

und

$$\frac{\text{Atomzahl } Sr}{\text{Atomzahl } Na} = \frac{y_2}{100-y_2}$$

von x abhängen, nicht aber das Verhältnis

$$\frac{\text{Atomzahl } Ba}{\text{Atomzahl } Sr}.$$

Dies ergibt sich auch ohne weiteres aus Gleichung (6a). Nach dieser ist

$$\frac{y_1}{100-y_1} = \frac{x}{K_1(100-x)} \quad \text{und} \quad \frac{y_2}{100-y_2} = \frac{x}{K_2(100-x)}.$$

Hieraus folgt durch Division:

$$\frac{\frac{y_1}{100-y_1}}{\frac{y_2}{100-y_2}} = \frac{K_2}{K_1} = K. \tag{8}$$

Der Quotient aus den Konstanten K_1 und K_2 der Gleichgewichte zweier Metalle mit Na und ihren geschmolzenen Chloriden ergibt also die Konstante des Gleichgewichtes

dieser beiden Metalle untereinander und ihrer geschmolzenen Chloride. Man kann also durch direkte Messung einiger weniger Gleichgewichte eine grosse Zahl auf indirektem Wege errechnen.

VII. Gleichgewichtsmessungen von R. Lorenz.

Nachdem die vorliegende Arbeit fast vollendet war, erschien eine Arbeit von R. Lorenz, der sich bekanntlich um die Chemie der Salzschmelzen sehr verdient gemacht hat, im Verein mit W. Fränkel und J. Silberstein[1]) „Über Gleichgewichte zwischen Metall- und Salzphasen im Schmelzfluss, Nr. 1. Das System Blei, Cadmium und Bleichlorid, Cadmiumchlorid", in welcher auch auf eine uns bis dahin nicht bekannte durch R. Lorenz angeregte Arbeit von W. Reinders[2]) „Über das Gleichgewicht von Blei und Zink mit Mischungen ihrer geschmolzenen Chloride" hingewiesen ist.

Die Gleichgewichte

$$Pb + ZnCl_2 \rightleftarrows PbCl_2 + Zn \quad \text{bzw.} \quad Pb + CdCl_2 \rightleftarrows PbCl_2 + Cd$$

unterscheiden sich nun wesentlich dadurch von den unsrigen, dass in ihnen nur drei Bestandteile [*Pb*, *Zn* (oder *Cd*), *Cl*] vorhanden sind, während die unseren vier Bestandteile haben. Bei zwei Phasen bleiben also drei Freiheiten. Verfügt man über Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Salzschmelze, so ist die Zusammensetzung der Bleiphase festgelegt, während bei unseren Gleichgewichten noch unzählig viele verschiedene Zusammensetzungen der Bleiphase möglich sind. In den von Lorenz untersuchten Gleichgewichten ist das Blei sowohl in der Metallphase als in der Salzschmelze ($PbCl_2$) in beträchtlicher Konzentration anwesend, während in unserem Fall das Blei in der Metallphase überwiegt (Lösungsmittel) und in der Salzschmelze nur in verschwindender Konzentration vorliegt.

Reinders und Lorenz verfuhren zur Messung ihrer Gleichgewichte anders als wir. Da sie bei tieferen Temperaturen die relativ edlen und wenig reaktionsfähigen Metalle gewählt hatten, so konnten sie in zugeschmolzenen Glasgefässen arbeiten; für die von uns gewählten ausserordentlich reaktionsfähigen Alkalien und Erdalkalien und bei bedeutend höheren Temperaturen kommen geschlossene Gefässe gar nicht in Frage; wir mussten vielmehr sowohl nach der rein chemischen als elektrochemischen Methode in offenen Gefässen arbeiten. Reinders

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **131**, 247—266 (1923).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 126 (1900).

und Lorenz schüttelten in zugeschmolzenen Gefässen eines der beiden Metalle mit dem geschmolzenen Chlorid des zweiten Metalles und analysierten nach dem Abkühlen den Inhalt des Röhrchens, während wir in offenen Gefässen an Bleikathoden die geschmolzenen Chloride elektrolysierten oder in die geschmolzenen Chloride Bleilegierungen eintrugen.

Das von R. Lorenz und Reinders herangezogene Gleichgewicht:

$$Zn + PbCl_2 \rightleftarrows ZnCl_2 + Pb$$

ist zur Messung sehr ungeeignet. Denn erstens ist bei der gewählten Versuchstemperatur von 515° C. *Zn* und *Pb* nicht in allen Verhältnissen mischbar, und zweitens ist, weil *Zn* viel unedler als *Pb* ist, in der Metallphase im Gleichgewicht fast nur reines *Pb* vorhanden, gleichgültig, wie die Salzschmelze aus $PbCl_2$ und $ZnCl_2$ gemischt ist. Für irgendwelche theoretischen Schlüsse ist deswegen die Untersuchung von Reinders nicht heranzuziehen[1]).

Sehen wir also von den Messungen von Lorenz und Reinders ab und wenden wir uns den unter günstigeren Umständen bei 600° C. durchgeführten Messungen von Lorenz, Fränkel und Silberstein an der Reaktion:

$$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows CdCl_2 + Pb$$

zu.

Die Resultate der Messungen von Lorenz sind in Tabelle 11 wiedergegeben und in Fig. 11 durch eine Kurve veranschaulicht[2]).

Wie man aus Tabelle 11 ersieht, versucht Lorenz auch das Massenwirkungsgesetz anzuwenden[3]). Die Grösse, welche die Konstante des Gesetzes darstellen soll, variiert aber um etwa das 50fache durch

---

[1]) Würde man, wie in Fig. 11, als Abszissen die Molprozente $ZnCl_2$, als Ordinaten die Atomprozente *Pb* eintragen, so würden die Zahlen von Reinders nahezu eine Kurve ergeben, die mit der Kombination der Parallelen zur Abszissenachse durch $y = 100$ und der Parallelen zur Ordinatenachse durch $x = 100$ zusammenfällt.

[2]) Die Kurve beginnt bei $x = 0$ und $y = 100$ und endet bei $x = 100$ und $y = 70$ (bzw. genauer $y = 0$), weil als Abszissen die Molprozent $CdCl_2$ und als Ordinaten Atomprozent *Pb* genommen sind. Würde das gleiche Metall in der Ordinate und Abszisse genommen, so würde ein analoger Kurvenverlauf wie in den bisherigen Figuren resultieren.

[3]) R. Lorenz wendet übrigens das zunächst nur für homogene Systeme gültige Massenwirkungsgesetz auf das oben vorliegende heterogene System an, ohne dies näher auseinanderzusetzen. Eine zweite Arbeit von R. Lorenz, Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluss Nr. 2, Ein Beitrag zur Theorie, Zeitschr. f. anorg. Chemie **134**, 105 (1924) erschien während der Korrektur dieser Arbeit. Wir werden auf diese Arbeit in einer nächsten Publikation zurückkommen.

den Versuchsbereich hindurch. Lorenz schliesst daher, dass das Massenwirkungsgesetz für sein Gleichgewicht in keiner Weise gilt.

Tabelle 11.

Molprozent $PbCl_2$	Atomprozent Cd	$\frac{CdCl_2}{PbCl_2}$	$\frac{Pb}{Cd}$	$\frac{Pb \cdot CdCl_2}{Cd \cdot PbCl_2} = X$
1·04	28·9	95·1	2·52	220
2·51	26·1	39·0	2·83	111
6·80	20·1	13·7	4·00	55
12·5	14·0	7·0	6·15	43
15·2	12·5	5·67	7·0	40
17·6	11·1	4·71	8·1	38·2
22·5	9·0	3·44	10·1	35·0
30·0	6·6	2·34	13·9	32·4
45·0	4·35	1·22	22·0	27·0
55·0	3·36	0·82	28·6	24·1
65·0	2·50	0·54	39·0	20·1
75·0	1·87	0·33	52·5	16·3
85·0	1·5	0·17	65·6	12·5
95·0	1·15	0·05	87·0	4·6

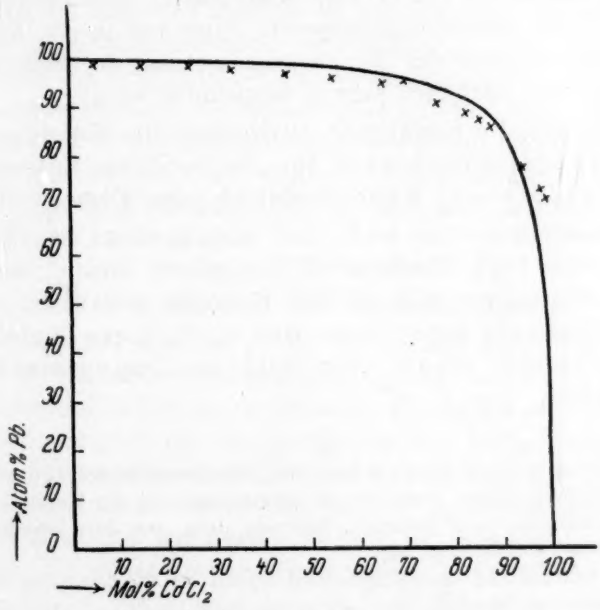


Fig. 11.

Wenn man nun den Verlauf der Lorenzschen Kurve in Fig. 11 betrachtet, in welcher als Abszissen die Molprozent $CdCl_2$ und als

Ordinaten die Atomprozent *Pb* (nicht *Cd*!) eingetragen sind, so fällt zunächst auf, dass der Anfangs- und Endverlauf der Gleichgewichtskurve ein sehr unwahrscheinlicher, offenbar durch Versuchsfehler entstellter ist. Die Gleichgewichtskurve muss bei $x = 0$ und $y = 100$ nahezu parallel zur Abszissenachse verlaufend beginnen und bei $x = 100$ und $y = 0$ nahezu parallel zur Ordinatenachse laufend enden. Statt dessen nimmt Lorenz einen sehr unwahrscheinlichen Wendepunkt in der Nähe von $x = 0$ und $y = 100$ an und findet dann experimentell, dass die Kurve bei $x = 100$ und $y = 70$ statt bei $y = 0$ endet. Es scheint uns sehr wahrscheinlich zu sein, dass der rechts liegende Endverlauf der Gleichgewichtskurve durch Versuchsfehler entstellt ist. Nehmen wir die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes an, und legen wir für den konstanten Ausdruck

$$\frac{\text{Atomprozent } Pb \cdot \text{Molprozent } CdCl_2}{\text{Atomprozent } Cd \cdot \text{Molprozent } PbCl_2}$$

den Wert 50 zugrunde, so erhalten wir die in Tabelle 12 verzeichneten Zahlendaten bzw. die in Fig. 11 gezeichnete Kurve. Nennenswerte Abweichungen[1]) vom Massenwirkungsgesetz treten nur in den Endteilen der Kurve auf, wo entweder die Zusammensetzung der Salzschmelze oder der Bleiphase analytisch schwer bestimmbar wird[2]).

Wir glauben im Gegensatz zu Lorenz die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes auch für das von ihm untersuchte Gleichgewicht als sehr wahrscheinlich hinstellen zu dürfen.

Sehr bemerkenswert ist noch, dass auch Lorenz bei dem von ihm untersuchten *PbCd*-Gleichgewicht konstatieren konnte, dass eine Temperaturerhöhung von 600° auf 700° C. keinen merklichen Einfluss auf das Gleichgewicht hatte, dass also auch diese Metallsalzschmelzenreaktion einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten besitzt.

---

[1]) Die Differenz zwischen den gefundenen und errechneten Werten wird von 0–90 Molprozent $CdCl_2$ noch kleiner, wenn man die Zusammensetzung der Bleiphase statt in Atomprozent in Gewichtsprozent ausdrückt. Man sieht dann, dass diese Differenz innerhalb der analytischen Fehlergrenze liegt.

[2]) In dem Fall des *Pb* | *Cd*-Gleichgewichtes dürften die Verhältnisse in der Bleiphase besonders einfach liegen, da nach dem Zustandsdiagramm (Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 554) kaum Verbindungen zwischen *Pb* und *Cd* existieren, sondern diese Metalle sich hauptsächlich einatomig ineinander lösen dürften. Vielleicht würden auch die Endteile der Gleichgewichtskurve mit dem Massenwirkungsgesetz bei Berücksichtigung der Assoziation bzw. Dissoziation in der Salzschmelze besser stimmen.

Tabelle 12.

$Pb + CdCl_2 \rightleftarrows PbCl_2 + Cd$; $K = 50$.

Molprozent $CdCl_2$	Atomprozent Pb	
	experimentell	berechnet
98·96	71·1	34
97·49	73·9	56
93·20	79·9	73
87·5	86·0	88
84·8	87·5	90
82·4	88·9	91·4
77·5	91·0	93·6
70·0	93·4	95·7
55·0	95·65	97·7
45·0	96·64	98·5
35·0	97·50	99·0
25·0	98·13	99·3
15·0	98·5	99·6
5·0	98·85	99·9

VIII. Elektrochemische Herstellung von Erdalkalibleilegierungen.

Über die näheren Umstände bei der Elektrolyse von geschmolzenen Alkali- und Erdalkalichloriden an Bleikathoden, über die Abhängigkeit der Strom- und Energieausbeuten von der Temperatur, der Stromdichte, der Zusammensetzung der Salzschmelze und Bleiphase usw. wollen wir in dieser Arbeit wegen technischer Verwertung dieser Versuche keine Mitteilungen machen. Wir werden in einer demnächst erscheinenden Arbeit diese Schmelzflusselektrolysen auch von elektrochemischen Gesichtspunkten behandeln.

IX. Ausblick und Zusammenfassung.

Es ist klar, dass durch die vorliegende Arbeit ein Weg in die Chemie der Salzschmelzen gewiesen ist, und dass sich an diese Arbeit Gleichgewichtsstudien mit anderen Metallkathoden als Blei zur Prüfung der Unabhängigkeit der Spannungsreihe vom Kathodenmetall, und mit Salzmischungen anderer Metalle zur Erweiterung der Spannungsreihe anschliessen lassen. Es werden zur Zeit Untersuchungen in Gang gesetzt, welche das begonnene Studium der Metallspannungsreihe bei 1000° C. gegenüber Salzschmelzen weiter führen sollen.

In der vorliegenden Arbeit sind die folgenden Resultate erzielt worden.

1. Es wurde das Gleichgewicht der Reaktion:

$$Na + KCl \rightleftarrows NaCl + K$$

durch Schmelzflusselektrolyse von $NaCl$ und KCl an einer Bleikathode bei 1000° C. studiert und die Resultate mit den von Jellinek und Tomoff auf rein chemischem Wege gefundenen als übereinstimmend konstatiert.

2. Es wurde ein neuer Zweig der Massanalyse (Hydrolytische Fällungsmassanalyse) ausgearbeitet, welcher bei Bestimmung der Erdalkalibleilegierungen Verwendung finden kann.

3. Es wurden die Gleichgewichte der Reaktionen:

$$2Na + BaCl_2 \rightleftarrows 2NaCl + Ba$$
$$2Na + SrCl_2 \rightleftarrows 2NaCl + Sr$$
$$2Na + CaCl_2 \rightleftarrows 2NaCl + Ca$$

durch Schmelzflusselektrolyse der Chloride an Bleikathoden bei 1000° C. bestimmt.

4. Es wurde gezeigt, dass diese Gleichgewichte in Salzschmelzen vom Massenwirkungsgesetz beherrscht werden, wodurch erstmalig ein Weg in die Chemie der Salzschmelzen gewiesen ist.

5. Es wurde die Spannungsreihe der Metalle *K*, *Na*, *Ba*, *Sr*, *Ca* gegenüber Salzschmelzen festgestellt und gezeigt, dass diese unedlen Metalle in ihrer chemischen Stärke bei 1000° C. gegenüber Salzschmelzen einander viel näher stehen als bei Zimmertemperatur gegenüber wässerigen Salzlösungen.

6. Die Temperaturkoeffizienten der untersuchten Gleichgewichte sind ausserordentlich klein.

7. Die Berechnung der Gleichgewichte, die sich aus den Metallen *Na*, *K*, *Ba*, *Sr*, *Ca* kombinieren lassen und nicht direkt bestimmt wurden, wird auf indirektem Wege aufgezeigt.

8. Es wird wahrscheinlich gemacht, dass auch für das von R. Lorenz untersuchte Gleichgewicht:

$$Cd + PbCl_2 \rightleftarrows CdCl_2 + Pb$$

das Massenwirkungsgesetz gilt.

Danzig, Analyt. Abteil. des Anorg.-Chem. Instituts der Techn. Hochschule Danzig.
April 1924.

Die elektrische Leitfähigkeit von geschmolzenem Ätznatron.

Von

Kurt Arndt und Georg Ploetz.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 3. 24.)

Trotzdem seit langem jährlich mehrere tausend Tonnen Natrium durch Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron hergestellt werden, ist die Leitfähigkeit dieser Schmelze bisher noch unbekannt. Wir fanden in der Literatur nur eine Arbeit von Wallace und Fleck[1]). Sie massen den Widerstand zwischen kleinen Elektroden in einem grossen, etwa 900 kg Schmelze fassenden Eisentiegel und bekamen natürlich wegen der Streuung der Stromlinien je nach der Entfernung der Elektroden ganz verschiedene Zahlen, aus denen sich für die spezifische Leitfähigkeit nichts entnehmen lässt.

Dieser auffällige Mangel hat zwei Gründe. Erstens muss ein Leitfähigkeitsgefäss aus einem gegen geschmolzenes Ätznatron widerstandsfähigen Stoffe, Gold oder Silber, benutzt werden, in welchem mit den gewöhnlichen Mitteln kein brauchbares Tonminimum erhalten wird, und zweitens nimmt Natriumhydroxyd beim Einschmelzen aus der Luft beträchtliche Mengen von Kohlensäure auf, so dass mit einer Schmelze von veränderlicher Zusammensetzung gearbeitet wird.

Die Schwierigkeiten der Leitfähigkeitsmessung überwanden wir, indem wir als Gefäss einen Silbertiegel mit einer Silberscheibe als innerer Elektrode und als Stromquelle eine Hochfrequenzmaschine[2]) benutzten.

[1]) Trans. Faraday Soc. London **16**, 346—359 (1921).

[2]) Die Hochfrequenzmaschine wurde uns von den Siemens-Schuckertwerken freundlichst geliehen. Zur Herstellung des Gefässes unterstützte uns die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt durch eine Geldspende.

Fig. 1 zeigt dies Leitfähigkeitsgefäss und seine sichere Befestigung an einer über dem elektrischen Widerstandsofen angeschraubten eisernen Schiene. Die ganze Anordnung glich der, in welcher Arndt und Kalass[1]) die Leitfähigkeiten von Kryolith-Tonerde-Schmelzen bestimmten. Das uns von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron geschenkte Ätznatron enthielt 2·8 % *NaCl* und etwas Karbonat. Einige Messungen stellten wir mit chloridfreiem Natriumhydroxyd an. Den unvermeidlichen Gehalt an Natriumkarbonat bestimmten wir jeweils

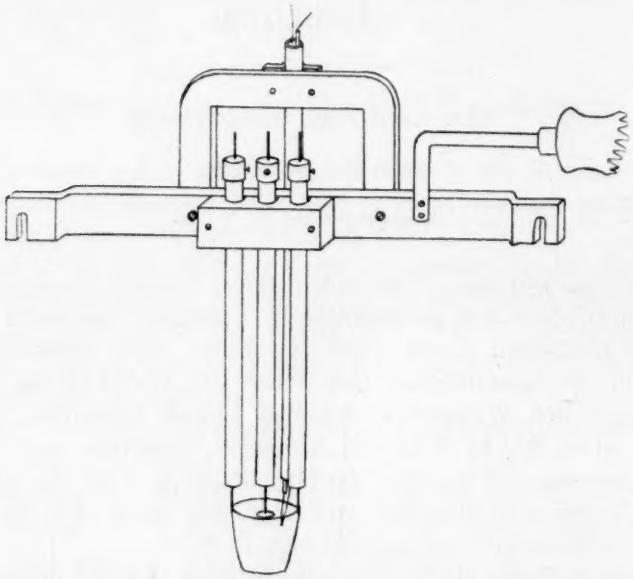


Fig. 1.

an Proben, die wir der Schmelze entnahmen. Indem wir durch Zugabe von Natriumkarbonat oder von Natriumchlorid den Gehalt der Schmelze an diesen Verunreinigungen änderten, ermittelten wir ihren Einfluss auf die Leitfähigkeit und konnten dann die Werte für reines Natriumhydroxyd extrapolieren.

Der Widerstand der Zuleitungen zum Leitfähigkeitsgefäss und zu den Vergleichswiderständen musste mit grösster Genauigkeit ermittelt werden. Näheres über den dabei eingeschlagenen Weg ist in der genannten Veröffentlichung gesagt. Weil Silber ausserordentlich besser als Platin leitet und die Messungstemperaturen viel niedriger waren

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 12—20 (1924).

als dort, machte der vom gemessenen Widerstand abzuziehende Widerstand der Zuleitungen nur 0·09 Ohm aus (rund die Hälfte des damaligen Betrages), fiel aber doch bei einem gesamten Widerstand von etwa 0·2 Ohm sehr ins Gewicht. Es war nötig, alle Werte bis auf 0·001 Ohm zu bestimmen.

Ebenso musste die Kapazität des Leitfähigkeitsgefässes für verschiedene Höhen der Flüssigkeit möglichst genau festgelegt werden. Weil die Schmelze allmählich über den Rand des Tiegels kletterte, mussten wir während der Messungen öfter den Stand der Schmelze im Tiegel bestimmen, indem wir einen versilberten Kupferdraht bis

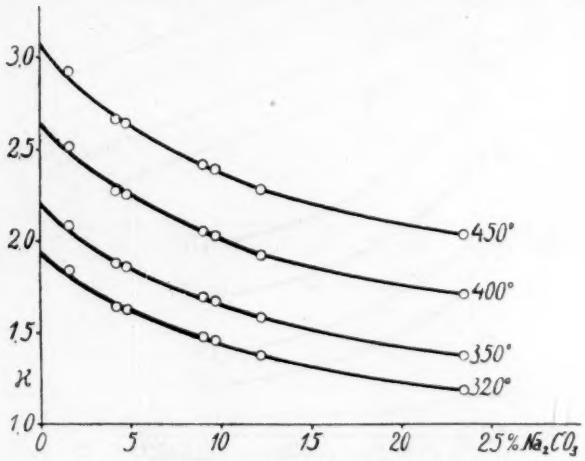


Fig. 2.

auf den Boden des Tiegels führten, rasch herauszogen und dann die Länge des mit erstarrter Schmelze bedeckten Drahtstückes massen. Die Erfahrungen mit den Kryolithschmelzen kamen uns dabei zu statten. In der gleichen Weise entnahmen wir die Proben für die Analysen, um den Karbonatgehalt zu prüfen.

Wir dehnten den Temperaturbereich unserer Messungen von 320° (*NaOH* schmilzt bei 318°) bis 460° aus. Zur Temperaturmessung bedienten wir uns eines Silber-Nickel-Thermoelementes, das wir mit dem Schmelzpunkt von Kaliumnitrat (337°) und dem Siedepunkt von Wasser eichten. Der von Heraeus bezogene Nickeldraht enthielt nach Angabe dieser Firma 0·5 % Mangan. Daraus erklärt es sich wohl, dass wir eine um 0·15 Millivolt kleinere Thermokraft als Hevesy[1]) fanden.

[1]) Physik. Zeitschr. **11**, 413 (1910).

Die bald nach dem Einschmelzen erhaltenen Widerstandswerte waren zu hoch, weil die Schmelze noch Wasser enthielt. Nach etwa $^3/_4$ Stunden änderte sich der Widerstand nicht mehr. Bei den Analysen wurden trotz aller Vorsicht stets 0·2—0·4 % Wasser gefunden, welche aber nachträglich eingedrungen sein dürften. Binnen 10 Sekunden nahm unser Ätznatron aus der Luft bei Zimmertemperatur etwa 1 % Wasser auf.

Den Karbonatgehalt änderten wir von rund 2—25 % Na_2CO_3, den Gehalt an Chlorid, das sich nicht so reichlich löst, von 0—15 % $NaCl$. Fig. 2 zeigt, wie die spezifische Leitfähigkeit der chloridhaltigen Schmelze

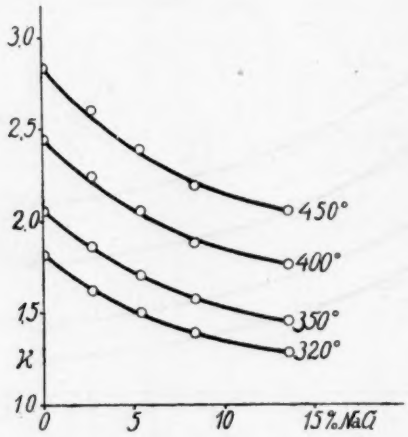


Fig. 3.

mit dem Karbonatgehalt sinkt. Fig. 3 gibt für Schmelzen mit etwa 4 % Karbonat den Einfluss wachsenden Chloritgehaltes. Für reines Natriumhydroxyd erhielten wir durch Extrapolation die in Tabelle 1 enthaltenen Werte.

Tabelle 1.

Spezifische Leitfähigkeit von reinem Natriumhydroxyd.

Temperatur in Grad	$\varkappa$
320	2·12
350	2·38
400	2·82
450	3·27

In dem obigen Bereich ändert sich die spezifische Leitfähigkeit geradlinig mit der Temperatur: der Temperaturkoeffizient ist 0·00412.

Um aus der spezifischen die Äquivalent-Leitfähigkeit der Schmelze zu berechnen, benötigen wir die Dichte des geschmolzenen Natriumhydroxyds. Weil auch sie unbekannt war, mussten wir sie mit Hilfe

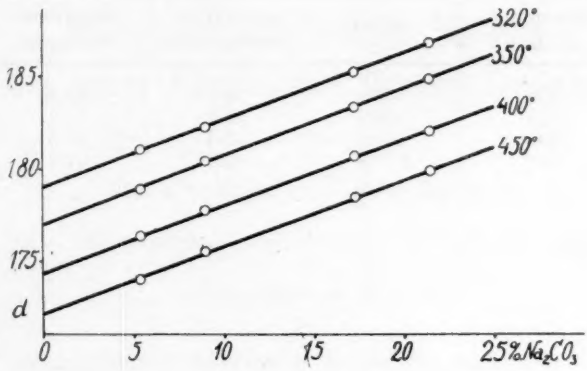


Fig. 4.

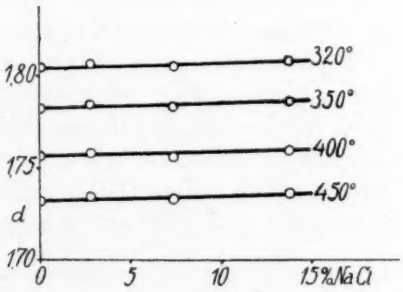


Fig. 5.

eines Senkkörpers aus Silber für Schmelzen von verschiedener Zusammensetzung und Temperatur ermitteln und daraus die Dichte des reinen Natriumhydroxyds extrapolieren. Fig. 4 und 5 geben die Kurven für verschiedene Schmelzen; Tabelle 2 gibt die Werte für reines Hydroxyd. Indem man das Gewicht von 1 Liter Schmelze durch das Molekulargewicht dividiert, erhält man die Äquivalentkonzentration, aus dieser und der spezifischen Leitfähigkeit in bekannter Weise die

Äquivalentleitfähigkeit des geschmolzenen Natriumhydroxyds. Auch diese Werte sind in Tabelle 2 aufgenommen.

Tabelle 2.

Dichte, Äquivalentkonzentration und Äquivalentleitfähigkeit von reinem Natriumhydroxyd.

Temperatur in Grad	Dichte	Äquivalent-konzentration	Äquivalent-leitfähigkeit
320	1·789	44·7	48·8
350	1·768	44·2	55·0
400	1·742	43·6	66·3
450	1·719	43·0	77·2

Reaktionsvermittelnde Moleküle bei einer Licht- und Dunkel-Reaktion.

Von

Hans v. Euler und Erik Rudberg.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Stockholm.)

(Eingegangen am 29. 4. 24.)

In vorhergehenden Arbeiten[1]) haben wir versucht, für einige in wässeriger Lösung verlaufende, katalysierte Hydrolysen Anhaltspunkte über die Konzentration der reaktionsvermittelnden Ionen, ri, zu gewinnen, wenn die Konzentrationen des gesamten Substrates — etwa Äthylacetat — und des Katalysators gegeben sind.

Wir sind von der Annahme ausgegangen, dass es sich bei den untersuchten Hydrolysen um echte Salzbildung des Substrates mit dem Katalysator handelt, also beispielsweise bei der Verseifung des Äthylacetats um die Salzbildung zwischen dem als Säure fungierenden Äthylacetat und der Base KOH, wobei betont wurde, dass nur diejenige Salzbildung in Betracht kommen kann, welche an der Stelle der Aufspaltung, also im erwähnten Sonderfall an der Gruppe $.C\overset{O}{\underset{O}{}}$ erfolgt.

Die genannte Annahme führt zunächst zu der experimentell oft bestätigten Folgerung, dass eine Reaktion der erwähnten Art (bei gegebener Temperatur usw.) der Konzentration des (vollständig dissoziierten bzw. vollständig aktiven) Katalysators proportional ist. Wir haben uns dann gefragt, ob ausser der Konzentration der von uns in Betracht gezogenen reaktionsvermittelnden Ionen für die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit noch weitere Grössen in Betracht kommen.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **127**, 244 (1923); Zeitschr. f. Physik **16**, 54 (1923); Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi **8**, Nr. 28 (1923).

Zunächst war die vereinfachende Annahme möglich, dass — wenigstens bei Reaktionen von übereinstimmendem Typus, also etwa bei Hydrolysen — die reaktionsvermittelnden Substrat-Ionen eine der Grössenordnung nach gleiche Umsatzgeschwindigkeit besitzen, dass also die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten im wesentlichen durch die Konzentration der reaktionsvermittelnden Ionen, durch ri, bestimmt werden und dass für solche Reaktionen das Verhältnis der Reaktionskonstanten k zu ri,

$$k : ri = rq$$

den gleichen Wert besitzt.

Nach den bisher untersuchten Hydrolysen nehmen wir für rq einstweilen den Mittelwert $5 \cdot 10^3$ an. Für eine andere katalytische Reaktion, die Umlagerung von α- in β-Glukose, ergab sich der bedeutend grössere Wert $2 \cdot 10^5$.

Die Berechnung von ri war — beispielsweise für Äthylacetat — in folgender Weise durchgeführt worden, und zwar unter

Zugrundelegung der früher von einem von uns geäusserten Annahme, dass durch Verbindung der Katalysatoren mit dem Substrat die Konzentration der reaktionsvermittelnden Ionen erhöht wird.

Es war das Stabilitätsmaximum des Äthylacetats bei veränderlicher $H^{\cdot}$-Konzentration (veränderlichem pH) experimentell ermittelt worden, und zwar wurde dieses Stabilitätsmaximum durch Euler und Laurin und dann besonders durch K. G. Karlsson[1]) bei $pH = 5$ festgestellt. Dieses Stabilitätsmaximum wurde gedeutet[2]) als derjenige Punkt, bei welchem der dissoziierte Anteil des als Ampholyten reagierenden Äthylacetats am geringsten ist, somit als dessen isoelektrischer Punkt[3]). Es war demnach zu setzen:

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} K_w}.$$

Setzt man in diese Gleichung für die Dissoziationskonstante des Äthylacetats als Säure, K_a, den Wert 10^{-16} ein, so ergibt sich für die Dissoziationskonstante des Äthylacetats als Base der (einer direkten

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **119**, 405 (1921).

[2]) Euler und Svanberg (4) **115**, 139 (1921).

[3]) Allgemein treten solche Maxima der Stabilität bei einer gewissen $H^{\cdot}$-Konzentration der Lösung solcher Stoffe auf, deren hydrolytische Spaltung sowohl durch Säuren als durch Basen katalysiert wird. Ausser den in diesem Laboratorium diesbezüglich untersuchtan Estern und Amiden organischer Säuren sind Messungen der Stabilitäts-Maxima von Iwan Bolin auch an Halogen-Alkylen, Säure-Anhydriden usw. angestellt worden.

experimentellen Messung bisher nicht zugängliche) Wert $K_b = 10^{-20}$, da, wie erwähnt, $pH = 5$, also $[H^{\cdot}] = 10^{-5}$ gefunden worden war.

Aus dieser Dissoziationskonstante kann dann nach den bekannten für hydrolytische Gleichgewichte geltenden Beziehungen der Grad der Salzbildung zwischen der katalysierenden Säure und dem als Base fungierenden Äthylacetat berechnet werden, woraus sich dann für Lösungen von bestimmtem Substrat und Katalysatorgehalt die Konzentration der reaktionsvermittelnden Esterkationen, ri, berechnen lässt.

In der genannten Arbeit sind die drei untersuchten Hydrolysen als monomolekulare Vorgänge behandelt und ihre Geschwindigkeit ist durch Reaktionskonstanten 1. Ordnung ausgedrückt, so dass

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = \frac{k}{0{\cdot}434}\, B,$$

wenn (in der sauren Katalysatorlösung) B die Konzentration des Substrates als Base bedeutet. Unsere Rechnungen waren für Katalysatorkonzentrationen 0·10 norm. durchgeführt worden. Drückt man die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine bimolekulare Konstante k_{II} aus, so wird

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = \frac{k_{II}}{0{\cdot}434}\, AB.$$

Es ist also in unseren Fällen $k_{II} = 10k$.

Die Konzentration der reaktionsvermittelnden Ionen haben wir berechnet aus der Dissoziationskonstanten K_b des als Base gemessenen Substrates

$$\frac{ri\,[OH']}{B} = K_b,$$

und es wird somit

$$ri = \frac{K_b}{K_w}\, B \cdot A.$$

Somit ist

$$rq = \frac{k}{ri} = 0{\cdot}434\, \frac{\text{Anfangsgeschwindigkeit}}{ri\ B}$$

und

$$rq' = \frac{\text{Anfangsgeschwindigkeit}}{ri} = \frac{k_{II} \cdot K_w}{K_b}\, 0{\cdot}434$$

und somit ist

$$rq' = rq \cdot B.$$

Für die untersuchten Hydrolysen kann nach unseren früheren Mitteilungen für rq der Wert $5 \cdot 10^3$ angenommen werden. Demgemäss wäre nach eben erwähnter Umrechnung $rq' = 5 \cdot 10^2$.

Wie schon früher betont wurde, ist es zwar sehr wahrscheinlich, dass die von uns in Berechnung gezogenen Ionen RI die Reaktionen vermitteln und dass die Geschwindigkeit proportional mit ri zu setzen ist; dagegen bleibt die Möglichkeit offen, dass nicht die Gesamtmenge dieser Substrat-Ionen den Zerfall direkt erleidet, sondern eine aus ihnen entstehende Form, welche wir früher als „reaktionsvermittelnde Moleküle II. Ordnung" (r. v. M. II) bezeichnet haben und welche mit den Ionen RI im Gleichgewicht stehen.

Die reaktionsvermittelnden Moleküle bzw. r. v. Ionen II. Ordnung, für welche erheblich kleinere Konzentrationen erwartet werden müssen, sind Messungen und Berechnungen von ähnlicher Art, wie diejenigen, welche zur Konzentrationsbestimmung von RI geführt haben, nicht mehr zugänglich. Dagegen haben wir gehofft, durch Zuziehung der entsprechenden Lichtreaktionen weitere Anhaltspunkte zu gewinnen.

Wir haben zunächst versucht, die Spaltung des Rohrzuckers, welche nach früheren Messungen aus diesem Laboratorium für kurze ultraviolette Strahlen empfindlich ist, bei einer bestimmten Wellenlänge messen zu können[1]). Würde diese Lichtspaltung dem Einsteinschen Gesetz folgen, so war zu erwarten, dass die bei der Lichtreaktion reagierende Molekülart (bzw. Ionenart) denjenigen reaktionsvermittelnden Ionen der Dunkelreaktionen entsprechen, welche unmittelbar der Spaltung unterliegen, bei welchen also jeder Zusammenstoss mit den Ionen des Wassers „erfolgreich" ist, d. h. zu einem Umsatz führt. Indessen hat das Studium dieser Lichtreaktion bisher noch zu keinen quantitativ reproduzierbaren Resultaten geführt.

Wir haben deswegen unserer Berechnung eine andere Reaktion zugrunde gelegt, welche zwar mit den früher studierten Hydrolysen nicht streng analog ist, immerhin aber auch als eine Hydrolyse aufgefasst werden muss, nämlich die Spaltung der Chloressigsäure in wässeriger Lösung nach der Gleichung:

$$Cl\,.\,CH_2\,.\,COOH + H_2O = HO\,.\,CH_2\,.\,COOH + HCl.$$

Diese Reaktion ist empfindlich für ultraviolette Strahlen[2]), und ist kürzlich von einem von uns (E. R.) eingehend studiert worden[3]).

---

[1]) Euler und Ohlsén, Journ. de Chim. Phys. **9**, 416 (1911). Wir haben diese Reaktion auch insofern als günstiges Beispiel betrachtet, als bei der Lichtspaltung des Rohrzuckers kaum eine andere Art reaktionsvermittelnder Ionen angenommen werden kann, als bei der durch Säuren katalysierten Dunkelreaktion, wo die Ladung aller Wahrscheinlichkeit nach an dem glukosidischen, die beiden Hexosen verbindenden Sauerstoffmolekül statthat.

[2]) Euler und Cassel, Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 371 (1913).

[3]) E. Rudberg, Zeitschr. f. Physik **23** (1924). Im Druck.

E. Rudberg konnte dabei nachweisen, dass diese Photoreaktion bei der Wellenlänge 253·6 $\mu\mu$ dem Einsteinschen Gesetz insofern folgt, als auf jede gespaltene Molekel ein Quantum fällt.

Im Anschluss an die früher von Euler und Fahlander[1]) geäusserte Auffassung, dass die durch Basen katalysierte Abspaltung von Halogen aus Halogenfettsäuren durch Vermittlung einer an der Gruppe $Cl.CH_2.R$ bzw. an $HCl=CH.R$ stattfindenden Salzbildung erfolgt, haben wir unter Zugrundelegung des für andere Hydrolysen früher gewonnenen Wertes $rq'=5\cdot10^2$, die Konstante des Monochloracetates hinsichtlich der elektrolytischen Dissoziation an der Gruppe $Cl.CH_2.R$ berechnet.

Aus
$$rq'=\frac{k_{II}\cdot K_w}{K_a}=5\cdot10^2$$
erhält man (für 20°)
$$K_a=\frac{0{\cdot}016\cdot10^{-3}\cdot10^{-14}}{5\cdot10^2}=3{\cdot}2\cdot10^{-22}.$$

Der hier eingesetzte Wert von k_{II} ist aus dem von Schwab für 65° und für die Konzentrationen 0·10 norm. $NaOH$ und 0·10 norm. Monochloracetat ermittelten Wert und dem von Hedelius und von Euler ermittelten Temperaturkoeffizienten[2]) berechnet worden.

Machen wir nun die Annahme, dass auch in diesem Fall die Lichtreaktion durch die gleiche Molekül- bzw. Ionenart vermittelt wird, wie die durch Basen katalysierte Dunkelreaktion, so wird die Konzentration der reaktionsvermittelnden Ionen

$$ri=\text{Anzahl per Minute absorbierter Quanta}\times\tau,$$

wenn τ die Lebensdauer der Ionen RI, ausgedrückt in Minuten, bezeichnet.

Da die Reaktion dem Äquivalentgesetz gehorcht, wird:

Anzahl per Minute gespaltene Moleküle = Anzahl per Min. absorbierter Quanten.

Somit ist
$$\frac{\text{Anfangsgeschwindigkeit}}{ri}=\frac{1}{\tau}.$$

Unter der Annahme, dass die gleiche Art und Anzahl Ionen RI bei der Licht- und Dunkelreaktion (bei gleicher Temperatur) die gleiche

---

[1]) Euler und Fahlander, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 171 (1922).

[2]) Über die Dunkelreaktion $Cl.CH_2.COOH\rightarrow HO.CH_2.COOH+HCl$ siehe Euler, Chem. Ber. **39**, 2726 (1906). Hedelius, Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 343 (1920).

Reaktionsgeschwindigkeit veranlasst, erhalten wir unter Benutzung des Wertes $rq' = 5 \cdot 10^2$

$$\tau = \frac{1}{5 \cdot 10^2} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Min.} = 0{\cdot}12 \text{ Sekunden.}$$

Was die Lebensdauer der reaktionsvermittelnden Ionen der Dunkelreaktion betrifft, so ist zu betonen, dass obiger auffallend hohe Wert bzw. die auffallend geringe Geschwindigkeit sich auf Ionen bezieht, welche wir früher mit R. v. M. I. bezeichnet haben unter der Annahme, dass dieselben sich in eine andere Ionenart von höherer Reaktionsgeschwindigkeit umwandeln.

Die reaktionsvermittelnden Ionen der Dunkelreaktion brauchen natürlich mit den durch die aufgenommenen Quanta aktivierten Molekülen bzw. Ionen nicht identisch zu sein; immerhin bleibt die Annahme wahrscheinlich, dass aus diesen aktivierten Molekülen die gleichen reaktionsvermittelnden Ionen entstehen, wie die bei der katalysierten Dunkelreaktion auftretenden.

Leider ist die Zahl der lichtempfindlichen Reaktionen, von welchen ein gleicher Verlauf bei Bestrahlung und im Dunkeln angenommen werden kann und welche sich für Vergleiche mit der Chloracetatspaltung eignen dürften, sehr gering. Bekanntlich ist erst durch die im Nernstschen Institut von Noddack[1]) entdeckte Reaktion zwischen Chlor und Trichlorbrommethan eine in Lösung verlaufende Reaktion bekannt geworden, welche dem photochemischen Äquivalentgesetz folgt.

In einer früheren Mitteilung[2]) haben wir versucht, den Temperaturkoeffizienten einer chemischen Reaktion, nämlich der Umwandlung der α- in β-Glukose unter der Annahme zu berechnen, dass sich die Temperaturkonstante Q der Mutarotation aus der Dissoziationswärme der α-Glukose und des Wassers zusammensetzt, und es war für diesen Fall der Temperaturkoeffizient einer in Lösung verlaufenden Reaktion aus den Konstanten der Reaktionskomponenten berechnet worden, und zwar mit folgender Übereinstimmung:

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 359 (1921); Nernst und Noddack, Sitzungsber. 110 (1923). — Der Grössenordnung nach entspricht dem Äquivalentgesetz die von E. Warburg (Ber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. 1912, 960) untersuchte, in wässeriger Lösung verlaufende Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure im ultravioletten Licht. Dagegen wird bei der durch Brom katalysierten Umwandlung der Ester nach einer neuen, bemerkenswerten Untersuchung von Eggert [Physik. Zeitschr. **25**, 19 (1924)] das Äquivalentgesetz um mehr als zwei Zehnerpotenzen überschritten.

[2]) Euler, Myrbäck und Rudberg, Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi **8**, Nr. 28 (1923).

$k \cdot 10^4$		Bei der Temperatur in Graden	K_a
gef.	ber.		
501	504	0	0·12
1350	1350	10	0·31
2150	2120	15	0·50
3040	3150	20	0·71

Für den vorliegenden Fall kann eine ähnliche Berechnung nicht ausgeführt werden, da wir die Änderung von K_a mit der Temperatur nicht kennen.

Im Anschluss an frühere Erörterungen und Arbeiten von Trautz, Dushman, Christiansen u. a. erscheint es nicht ohne Interesse, die bei der Lichtreaktion absorbierte Energie mit dem Wert Q zu vergleichen, welche sich aus der Arrheniusschen Formel

$$k_2 = k_1 e^{\frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}}$$

für die Dunkelreaktion ergibt, und in welcher die Umwandlungswärme der Reaktion:

$$\text{Monochloracetat-Moleküle} \rightarrow RI$$

und die Dissoziationswärme des Wassers enthalten ist.

Letzterer Wert wurde früher zu 23000 g cal./Grammol gefunden[1]). Für die Lichtreaktion ergibt sich nach den Messungen von Rudberg:

$$N \cdot h \cdot \nu = \frac{6{\cdot}060 \cdot 10^{23}}{253 \cdot 10^{-7}} \; \frac{6{\cdot}545 \cdot 10^{-27}}{4{\cdot}19 \cdot 10^{7}} \; \frac{3 \cdot 10^{10}}{} = 112000 \text{ g cal/Grammol.}$$

Letzterer Wert stellt die Bildungswärme der die Lichtreaktion vermittelnden Moleküle dar, unter der Voraussetzung, dass diese primär gebildet werden.

Der hier besprochene, bisher einzige Fall, in welchem sich die Aktivierungswärmen der die Licht- und die Dunkelreaktion vermittelnden Molekülart vergleichen lassen, ist natürlich als Grundlage für Schlüsse über die eventuelle Identität der reaktionsvermittelnden Moleküle noch ganz unzureichend. Es sollen deshalb in diesem Laboratorium weitere, an sich sehr langsam verlaufende, lichtempfindliche Hydrolysen aufgesucht werden, welche dem photochemischen Äquivalentgesetz folgen und andererseits durch eine Säure oder Base, deren Salzbildung mit dem Substrat berechenbar ist, (in der Dunkelreaktion) katalysiert werden.

[1]) Dieser Wert ist allerdings für die Umsetzung des Monochloracetates durch $NaOH$ ermittelt.

Wir wollen dann untersuchen, wie weit die Resultate mit der Annahme vereinbar bleiben, dass bei der Lichtreaktion und bei der katalysierten Dunkelreaktion die gleiche reaktionsvermittelnde Molekülart auftritt. Sollte sich dies bestätigen, so würde man den Schluss ziehen können, dass in diesen Fällen die bei der Lichtreaktion durch die aufgenommenen Quanten angeregten Moleküle (elektrolytische) Ionen sind, dass also im bestrahlten Substrat eine den aufgenommenen Quanten entsprechende Erhöhung des elektrolytischen Dissoziationsgrades des Substrates [1]) gegenüber dem unbelichteten System, oder mit anderen Worten eine Vermehrung der (chemisch nicht stabilen und daher zerfallenden) Substrat-Ionen hervorgerufen wird.

[1]) Entsprechend dem Umstand, dass nicht nur die angeregten Moleküle absorbieren, sondern der gesamte reaktionsfähige Stoff, muss durch die Bestrahlung der Dissoziationszustand des gesamten Substrates beeinflusst werden.

Neue Studien über die Diazoamidoumlagerung.

Von

Heinrich Goldschmidt, Sigrid Johnsen und Edith Overwien.

Mitgeteilt von H. Goldschmidt.

(Eingegangen am 18. 4. 24.)

In den letzten Jahren habe ich die Untersuchungen über die katalytische Wirkung von Säuren, die in basischen Flüssigkeiten gelöst sind, wieder aufgenommen. Die früheren Arbeiten über die Umlagerung von Diazoamidokörpern in Anilinbasen einerseits, die Bildung von säuresubstituierten Basederivaten bei der Reaktion von in Basen gelösten Säuren andererseits, zeigten, dass eine grosse Analogie zwischen den Reaktionen in basischen und in alkoholischen Lösungsmitteln besteht. Ich verweise auf meine Arbeiten mit R. U. Reinders[1]), C. Wachs[2]), R. M. Salcher[3]), R. Bräuer[4]) und A. Bakscht[5]). Die Erfahrungen, die ich seitdem über die katalytische Wirkung der Säuren in Äthyl- und Methylalkohol gemacht hatte, veranlassten mich, die Katalyse in basischen Lösungsmitteln unter den neuen Gesichtspunkten zu studieren. So habe ich im Herbst 1920 mit Frl. Sigrid Johnsen das Studium der Umlagerung der Diazoamidoverbindungen in die isomeren Amidoazoverbindungen

$$C_6H_5NH \cdot N_2C_6H_5 = C_6H_5N_2 \cdot C_6H_4NH_2$$

in Basenlösungen wieder aufgenommen. Die katalytische Wirkung starker und schwacher Säuren wurde untersucht, sowie der Einfluss,

---

[1]) Berl. Ber. **29**, 1369, 1899 (1896).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 353 (1897).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 89 (1899).
[4]) Berl. Ber. **39**, 97 (1906).
[5]) Ann. d. Chemie **351**, 108 (1907).

den Wasserzusätze auf diese katalytische Wirkung ausüben. Hierbei sollte es sich zeigen, wie weit die Analogie mit den Reaktionen in alkoholischer Lösung geht. Auch hoffte ich hierbei Anhaltspunkte zu finden, was der eigentliche Reaktionsbeschleuniger bei den Reaktionen in Basen sei. Wie bei den Reaktionen in Alkohol zeigte es sich auch hier notwendig, etwas über die Dissoziationsverhältnisse in Basenlösungen zu erfahren. Nachdem zunächst von Herrn cand. real. Olav Kårstad einige Versuche über die Leitfähigkeit in Anilinlösung ausgeführt waren, habe ich Frl. Edith Overwien veranlasst, eine systematische Untersuchung über die Leitfähigkeit von Säuren und Salzen in Anilinlösung auszuführen, die für das Verständnis der reaktionskinetischen Resultate nötig war.

Die Umlagerung der Diazoamidokörper wurde in reinstem Anilin (aus Sulfat) vorgenommen, das sorgfältig mit Ätzkali getrocknet und nachher destilliert war. Das Diazoamidobenzol war aus Ligroin umkristallisiert, es wurde stets durch Bestimmung des Diazostickstoffes analysiert, die gefundenen Stickstoffprozente wurden als Anfangswert bei den Geschwindigkeitsberechnungen benutzt. Bei diesen Analysen wurde die Zersetzung mit 6%iger, von gelöster Luft befreiter Schwefelsäure vorgenommen, die auch bei den reaktionskinetischen Messungen zur Anwendung kam. Bei den Analysen des Ausgangsmaterials wurden immer 5 ccm Anilin zugesetzt, wodurch die vollständige Austreibung des Diazostickstoffs begünstigt wurde. Bei allen Versuchen wurde das Diazoamidobenzol in der ungefähren Konzentration 0·25 angewandt. Die starken Säuren wurden in Form ihrer Anilinsalze zugefügt, die schwachen als solche. Die Versuche wurden zum grössten Teil bei 45° ausgeführt, eine kleinere Anzahl bei 25°. In der folgenden Zusammenstellung sind die nach der Formel für monomolekulare Reaktionen berechneten Stunden-Konstanten mitgeteilt.

Tabelle 1.

Umlagerung von Diazoamidobenzol. Temperatur 45°.

Konzentration =	0·025	0·05	0·1	0·2	0·3
HCl	0·0236	0·0459	0·0896	0·180	—
HNO_3	0·0310	0·0654	0·131	—	—
HBr	0·0365	0·0766	0·1646	0·3636	—
1,2-$C_6H_4(OH)(COOH)$	0·00321	0·00712	0·0159	0·0411	—
1,3,5-$C_6H_3(NO_2)_2(COOH)$	0·00265	0·00618	0·0168	—	—
1,2-$C_6H_4(NO_2)(COOH)$	0·00183	0·00406	0·00974	—	—
1,3-$C_6H_4(NO_2)(COOH)$	0·000384	0·000991	0·00243	—	—
1,2-$C_6H_4Br(COOH)$	0·000452	0·000868	0·00222	0·00651	—
1,3-$C_6H_4Br(COOH)$	—	—	0·000764	0·00286	0·00631
$C_6H_5 \cdot COOH$	—	—	0·000182	0·000551	—

Temperatur 25°.

Konzentration =	0·025	0·05	0·1	0·2	0·3
HCl	0·00170	0·00337	0·00686	—	—
HNO_3	0·00221	0·00450	0·00950	—	—
HBr	0·00277	0·00575	0·0123	—	—
1,2-$C_6H_4(OH)(COOH)$	0·000296	0·000660	0·00157	0·00377	—

Die hier mitgeteilten Werte bei 45° sind durchweg höher als die früher veröffentlichten, soweit solche vorlagen. Dies gilt für Salzsäure, Salpetersäure, Bromwasserstoff und *o*-Nitrobenzoesäure. Hingegen stimmen die für 25° geltenden Konstanten gut mit den früher von A. Bakscht bestimmten.

Für die starken Säuren wurde auf Grund früherer Versuche angenommen, dass völlige Proportionalität zwischen Geschwindigkeitskonstante und Konzentration des Katalysators herrsche. Aus den neuen Zahlen, die das Mittel aus vielen Versuchen darstellen, geht völlige Proportionalität nur bei Chlorwasserstoff und allenfalls noch bei Salpetersäure hervor. Bei Bromwasserstoff ist ein deutliches rascheres Ansteigen der Konstanten, als der Proportionalität entspricht, wahrzunehmen.

Noch viel mehr tritt das bei den schwächeren Säuren hervor, wobei deutlich zu merken ist, dass die Abweichungen von der Proportionalität um so stärker sind, je schwächer die katalytische Wirkung der betreffenden Säure ist. Die einzige Ausnahme ist die 1,3,5 Dinitrobenzoesäure, die sich, wie weiter unten gezeigt wird, auch in anderer Hinsicht exzeptionell verhält. Die folgende Zusammenstellung gibt das Verhältnis $\frac{k_{0\cdot1}}{k_{0\cdot05}}$ für fünf substituierte Benzoesäuren. In der untersten Zeile sind die mit 100 multiplizierten Affinitätskonstanten dieser Säuren in wässeriger Lösung enthalten.

Tabelle 2.

	1,2 C_6H_4 $(OH)(COOH)$	1,3,5 C_6H_3 $(NO_2)_2(COOH)$	1,2 C_6H_4 $(NO_2)(COOH)$	1,3 C_6H_4 $(NO_2)(COOH)$	1,2 C_6H_4Br $(COOH)$
$\frac{k_{0\cdot1}}{k_{0\cdot05}}$	2·23	2·72	2·34	2·45	2·91
$100\,K$	0·102	0·162	0·616	0·0345	0·145

Bei *m*-Brombenzoesäure ($100\,K = 0{\cdot}0137$) und Benzoesäure ($100\,K = 0{\cdot}0067$) sind die Verhältnisse $\frac{k_{0\cdot2}}{k_{0\cdot1}}$ 2·91 bzw. 3·03. Die Abweichungen von der Proportionalität werden übrigens um so grösser, je grösser die Konzentration des Katalysators wird.

Die katalytische Wirkung der Säuren schliesst sich, wie aus der Zusammenstellung der Affinitätskonstanten hervorgeht, durchaus nicht der Reihenfolge der Affinitätskonstanten an. Wohl sind Benzoesäure und *m*-Brombenzoesäure mit den kleinsten Affinitätskonstanten auch die schwächsten Katalysatoren, aber bei den übrigen Säuren ist von einem solchen Parallelismus nicht viel zu erkennen.

Der Verlauf der Kurven, die die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Säurekonzentration zeigen, lässt sich durch Gleichungen von der Form

$$k = ac + bc^2$$

ausdrücken. Für HCl und HNO_3 kann völlige Proportionalität angenommen werden, für die übrigen Säuren aber lassen sich folgende Gleichungen ableiten.

Tabelle 3.

a) Reaktionstemperatur 45°.

HBr	$k = 1{\cdot}427\,c + 2{\cdot}09\,c^2$
$1,2\text{-}C_6H_4(OH)COOH$	$k = 0{\cdot}1192\,c + 0{\cdot}412\,c^2$
$1,3,5\text{-}C_6H_3(NO_2)_2COOH$	$k = 0{\cdot}0843\,c + 0{\cdot}802\,c^2$
$1,2\text{-}C_6H_4(NO_2)COOH$	$k = 0{\cdot}065\,c + 0{\cdot}324\,c^2$
$1,3\text{-}C_6H_4(NO_2)COOH$	$k = 0{\cdot}0149\,c + 0{\cdot}0976\,c^2$
$1,2\text{-}C_6H_4Br(COOH)$	$k = 0{\cdot}0122\,c + 0{\cdot}1005\,c^2$

b) Reaktionstemperatur 25°.

$1,2\text{-}C_6H_4(OH)(COOH)$	$k = 0{\cdot}0106\,c + 0{\cdot}0512\,c^2$

Diese Formeln kommen zur Anwendung, wenn aus den Geschwindigkeitskonstanten die Konzentration der freien Säuren berechnet werden soll, wie dies bei Untersuchungen über Aminolyse der Fall ist.

Der Einfluss von Wasserzusätzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Wasserzusätze beeinflussen die katalytische Wirkung der Säuren auf ganz verschiedene Weise, je nachdem, ob es sich um starke oder schwache Säuren handelt. Bei ersteren wird die Umlagerungsgeschwindigkeit durch Wasser herabgesetzt, bei letzteren wird sie erhöht, wie es aus den folgenden Zusammenstellungen hervorgeht.

Tabelle 4.

Starke Säuren mit 1 norm. H_2O.

Temperatur 45°.

Konzentration =	0·025	0·05	0·1	0·2
HCl	0·0196	0·0399	0·0809	—
HNO_3	0·0282	0·0567	0·117	—
HBr	0·0290	0·0617	0·132	0·318

Temperatur 25°.

HCl	0·00143	0·00289	0·00575	—
HNO_3	—	—	0·00853	—
HBr	0·00200	0·00447	0·00938	—

Schwache Säuren mit 1 norm. H_2O.
Temperatur 45°.

Konzentration =	0·025	0·05	0·1	0·2
1,2-$C_6H_4(OH)COOH$	0·00465	0·00985	0·0222	0·0515
1,3,5-$C_6H_3(NO_2)_2COOH$	—	0·0105	0·0252	0·0622
1,2-$C_6H_4(NO_2)COOH$	0·00303	0·00643	0·0139	—
1,3-$C_6H_4(NO_2)COOH$	—	0·00183	0·00430	—
1,2-$C_6H_4BrCOOH$	—	0·00188	0·00432	—

Temperatur 25°.

1,2-$C_6H_4(OH)COOH$	—	—	0·00200	—

Proportionalität zwischen Säurekonzentration und Umlagerungsgeschwindigkeit ist auch bei den Versuchen mit wasserhaltigem Anilin nur bei Salzsäure und Salpetersäure vorhanden. Bei allen übrigen Säuren wächst die Umlagerungsgeschwindigkeit schneller als die Säurekonzentration. Die Beziehung zwischen diesen Grössen lässt sich durch analoge Formeln wie bei den wasserfreien Versuchen ausdrücken.

Tabelle 5.

HBr	$k = 1{\cdot}077\,c + 2{\cdot}56\,c^2$
1,2-$C_6H_4(OH)COOH$	$k = 0{\cdot}176\,c + 0{\cdot}43\,c^2$
1,3,5-$C_6H_3(NO_2)_2COOH$	$k = 0{\cdot}193\,c + 0{\cdot}59\,c^2$
1,2-$C_6H_4(NO_2)COOH$	$k = 0{\cdot}1158\,c + 0{\cdot}247\,c^2$
1,3-$C_6H_4(NO_2)COOH$	$k = 0{\cdot}0302\,c + 0{\cdot}128\,c^2$
1,2-$C_6H_4BrCOOH$	$k = 0{\cdot}032\,c + 0{\cdot}112\,c^2$

Versuche mit einem 0·5 norm. Wasserzusatz geben die in Tabelle 6 niedergelegten Resultate:

Tabelle 6.
Versuche mit 0·5 norm. H_2O bei 45°.
HCl 0·1 = 0·0859. HNO_3 0·1 = 0·126. *HBr* 0·1 = 0·1494.

1,2-$C_6H_4(OH)(COOH)$ 0·1 = 0·0200, 0·2 = 0·0463	1,3,5-$C_6H_3(NO_2)_2(COOH)$ 0·05 = 0·0091, 0·1 = 0·0195
1,3-$C_6H_4(NO_2)(COOH)$ 0·1 = 0·00339	1,2-$C_6H_4Br(COOH)$ 0·1 = 0·00332

Die eigentümlichen Beziehungen zwischen den Werten in trockenem und wasserhaltigem Anilin werden weiter unten besprochen werden.

Leitfähigkeiten in Anilinlösung.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden alle bei 25° ausgeführt. Das Leitfähigkeitsgefäss mit vertikalen schwach platinierten Platinelektroden und gutem Verschluss hatte die Kapazität 0·166. Zur Bestimmung kamen zunächst Trimethylphenylammoniumsalze ohne und mit Wasserzusatz, weiter Anilinsalze mit starken Säuren, wobei gleichfalls der Wassereinfluss untersucht wurde, ferner Anilinsalze unter Zusatz anderer Basen. Die schwachen Säuren gaben in Anilinlösung so kleine Leitfähigkeiten, dass eine sichere Messung nicht möglich war. Deshalb wurden sie in der Weise verglichen, dass sie unter Zusatz stärkerer Basen gemessen wurden. Bei allen Versuchen wurde das Anilin sorgfältig getrocknet, da schon kleine Wassermengen die Leitfähigkeit stark beeinflussen. Im folgenden sind die Leitfähigkeitsversuche mitgeteilt.

Tabelle 7.
Salze des Phenyltrimethylammoniums.

Salz $v =$	5	10	20	40	80	160
$C_6H_5N(CH_3)_3Cl$	3·84	2·52	1·68	1·28	1·17	1·24
$C_6H_5N(CH_3)_3J$	4·34	3·01	1,95	1·45	1·28	1·31
$C_6H_5N(CH_3)_3Br$	4·33	2·87	1·90	1·40	1·26	1·33
$C_6H_5N(CH_3)_3Br$	4·33	2·88	1·92	1·42	1·27	1·32
$C_6H_5N(CH_3)_3Br + 0·5$ norm. H_2O	4·62	3·20	2·27	1·78	1·68	1·78
$C_6H_5N(CH_3)_3Br + 1·0$ norm. H_2O	5·09	3·62	2·67	2·17	2·09	2·24

Tabelle 8.
Anilinsalze starker Säuren.

Salz $v =$	10	20	40	80	160	320
$C_6H_5NH_2, HCl$	0·0893	0·0819	0·0892	0·108		
$C_6H_5NH_2, HCl + 1$ norm. H_2O .	0·275	0·253	0·273	0·324		
$C_6H_5NH_2, NO_3H$	0·265	0·193	0·180	0·197	0·228	
$C_6H_5NH_2, NO_3H + 1$ norm. H_2O	0·659	0·502	0·473	0·519	0·633	
$C_6H_5NH_2, HBr$	0·292	0·214	0·200	0·218		
$C_6H_5NH_2, HBr$	0·296	0·215	0·200	—		
$C_6H_5NH_2, HBr$	0·302	0·219	0·203	0·220		
$C_6H_5NH_2, HBr + 0·25$ norm. H_2O	0·338	0·258	0·245	0·278		
$C_6H_5NH_2, HBr + 0·5$ „ H_2O	0·448	0·339	0·322	0·355		
$C_6H_5NH_2, HBr + 1·0$ „ H_2O	0·726	0·562	0·524	0·574		
$C_6H_5NH_2, HBr + 1·5$ „ H_2O	0·934	0·760	0·730	0·813		
$C_6H_5NH_2, HBr + 2·0$ „ H_2O	1·16	0·978	0·987	1·05	1·20	1·44

Tabelle 9.

Bromwasserstoffsaures Anilin mit Basezusätzen.

Base $v =$	10	20	40	80	160
Pyridin 0·1	0·374	0·245	0·206	0·222	—
„ 0·2	0·478	0·278	0·224	0·227	—
„ 0·3	0·555	0·304	0·239	0·238	0·297
„ 0·1 + 1 norm. H_2O . .	0·832	0·576	0·521	0·565	—
α-Pikolin 0·1	0·556	0·322	0·254	0·241	0·276
„ 0·2	0·721	0·398	0·291	0·273	0·307
„ 0·1 + 1 norm. H_2O . .	1·12	0·739	0·608	0·513	0·642
s-Kollidin 0·1	0·966	0·603	0·457	0·425	0·459
„ 0·2	1·079	0·684	0·521	0·491	0·519
„ 0·3	1·079	0·684	0·524	0·493	0·534
„ 0·1 + 1 norm. H_2O . .	1·95	1·38	1·11	1·05	1·11
Diäthylbenzylamin 0·1.	0·331	0·221	0·193	0·203	0·230
„ 0·1 + 1 n. H_2O	0·986	0·751	0·679	0·721	0·855

Tabelle 10.

Schwache Säuren mit Basezusätzen.

Säure + Base $v =$	10	20	40	80
α-Pikolin 0·1 C_6H_5COOH 0·1	0·00152	—	—	—
„ 0·1 C_6H_5COOH 0·1 + 1 norm. H_2O .	0·0079	0·0078	0·0127	—
„ 0·1 o-$C_6H_4(NO_2)(COOH)$ 0·1	0·0108	0·0100	0·0110	0·0122
„ 0·2 o-$C_6H_4(NO_2)(COOH)$ 0·1	0·0133	0·0117	0·0138	0·0156
„ 0·1 o-$C_6H_4(NO_2)(COOH)$ 0·1 + 1 n. H_2O	0·0484	0·0446	0·0496	0·0656
„ 0·1 m-$C_6H_4(NO_2)(COOH)$ 0·1 . . .	0·0105	0·0089	0·0092	—
„ 0·1 m-$C_6H_4(NO_2)(COOH)$ 0·1 . . .	0·0105	0·0088	0·0087	—
„ 0·1 o-$C_6H_4Br(COOH)$ 0·1.	0·0050	0·0041	—	—
„ 0·1 o-$C_6H_4(OH)(COOH)$ 0·1	0·0267	0·0226	0·0230	—
„ 0·1 o-$C_6H_4(OH)(COOH)$ 0·1	0·0267	0·0226	0·0230	—
„ 0·1 1,3,5-$C_6H_3(NO_2)_2COOH$ 0·1. . .	0·0635	0·0454	0·0406	0·0386
s-Kollidin 0·1 o-$C_6H_4(NO_2)(COOH)$ 0·1 . . .	0·0231	0·0195	0·0200	0·0241
„ 0·1 m-$C_6H_4(NO_2)(COOH)$ 0·1 . . .	0·0359	0·0281	0·0238	0·0277
„ 0·1 o-$C_6H_4Br(COOH)$ 0·1	0·0241	0·0158	0·0149	0·0176
Diäthylbenzylamin 0·1 o-$C_6H_4(NO_2)(COOH)$ 0·1 .	0·0151	0·0154	0·0178	0·0262
„ 0·1 m-$C_6H_4(NO_2)(COOH)$ 0·1.	0·0214	0·0199	0·0204	0·0276
„ 0·1 o-$C_6H_4Br(COOH)$ 0·1 . .	0·0176	0·0150	0·0156	0·0191

Diskussion der Resultate.

Zunächst seien die reaktionskinetischen Resultate in ihrem Verhältnis zu den Leitfähigkeitsversuchen behandelt.

Starke Säuren.

Betrachten wir die starken Säuren *HCl*, HNO_3 und *HBr*, so sehen wir, dass die katalytische Wirkung beim Umlagerungsprozess Diazoamido-Amidoazo, so lange die Konzentration nicht zu gross ist, ziemlich genau der Säurekonzentration proportional ist. Erst bei grösseren Konzentrationen steigt die Umsetzungsgeschwindigkeit stärker an, als der Zunahme der Konzentrationen entspricht. Im grossen und ganzen verhalten sich also die starken Säuren in Basenlösung so, als wären sie völlig dissoziiert oder gar nicht dissoziiert.

Die Resultate der Leitfähigkeitsmessungen stimmen mit denen früherer Untersuchungen überein, indem die „Anomalie" auftritt, die sich auch bei analogen Bestimmungen in Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante gezeigt hat, dass die molekulare Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung zunächst abnimmt, um dann von einer bestimmten Konzentration an wieder zu steigen. Hier sei auf die eingehenden Betrachtungen von Walden[1]) hingewiesen. Eine Analogie zwischen katalytischer Wirkung und Leitfähigkeit tritt, so lange man sich an eine einzige Säure hält, nur insofern auf, als die mit wachsender Konzentration stärker als der Proportionalität entsprechend zunehmende katalytische Wirkung sich mit der stärker werdenden Leitfähigkeit in Zusammenhang bringen lässt. Dagegen zeigt es sich, wenn man die katalytischen Wirkungen und Leitfähigkeiten der drei starken Säuren zusammenhält, deutlich, dass hier ein Zusammenhang besteht. Salzsäure, die die kleinsten Geschwindigkeitskonstanten zeigt, hat auch die kleinste Leitfähigkeit, bei Bromwasserstoff sind Geschwindigkeitskonstante und Leitfähigkeit am grössten. Hieraus lässt sich schon schliessen, dass die Katalyse auf einer Ionenwirkung beruhen muss.

Vergleicht man den Gang der Leitfähigkeit der Anilinsalze starker Säuren mit dem der Leitfähigkeiten von Salzen quaternärer Basen, wie sie in Tabelle 7 aufgeführt sind, so ergibt es sich, dass letztere bedeutend besser leiten. Bei $v = 10$ ist das Verhältnis der Leitfähigkeiten von Trimethylphenyliumbromid und bromwasserstoffsaurem Anilin gleich 14·8. Mit steigendem v nähern sich die Zahlen einander, aber immer leitet das quaternäre Salz besser als das einfache Anilinsalz. Man muss wohl annehmen, dass die quaternären Salze stärker dissoziiert sind. Vergleicht man das Minimum der Leitfähigkeiten bei den zwei Reihen Salzen, so liegt dieses bei den quaternären zwischen $v = 80$ und $v = 160$, was auf die von Walden berechnete Zahl

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 512 (1922).

$v = 96$ als Minimum deutet. Bei den einfachen Anilinsalzen liegt das Minimum schon zwischen $v = 40$ und $v = 80$, was doch wohl auf schwächere Ionenkonzentration hinweist. (Noch sei darauf aufmerksam gemacht, dass das quaternäre Chlorid minder gut leitet, als Bromid und Jodid, die sich gleich zu verhalten scheinen.)

Im Anschluss daran seien die in Tabelle 9 enthaltenen Leitfähigkeitsmessungen behandelt. Hier wurde eine Mischung von $C_6H_5NH_2$, HBr und tertiären Basen in Anilinlösung untersucht. Wir hofften hier einige Aufschlüsse über die Aminolyse zu erhalten. Wenn die zugesetzte Base XN ist, so handelt es sich um das Gleichgewicht

$$C_6H_5NH_3^{\cdot} + XN = C_6H_5NH_2 + XNH^{\cdot}.$$

Diese Aminolyse ist schon früher mit einer Reihe von tertiären Basen auf reaktionskinetischem Wege untersucht worden, und es liegen eine grosse Reihe neuer Versuche nach derselben Methode vor, die übrigens ergeben haben, dass die Sache nicht so einfach liegt, wie früher angenommen wurde. Die hier mitgeteilten Leitfähigkeitsversuche ergeben im grossen und ganzen, dass die Leitfähigkeit um so mehr zunimmt, je stärker die entsprechende Base ist. Die Reihenfolge der Stärke ist durch die früher publizierten Versuche bekannt, sie ist übrigens, wie dort schon mitgeteilt, ziemlich genau dieselbe, wie in wässeriger Lösung. Wir sehen, dass Pyridin schon die Leitfähigkeit des $C_6H_5NH_2$, HBr vergrössert, noch mehr α-Pikolin und sym. Kollidin. Weiter sehen wir, dass Basenüberschuss, der die Bildung des Ions $XNH^{\cdot}$ begünstigt, die Leitfähigkeit vergrössert. Eine merkwürdige Ausnahme bildet Diäthylbenzylamin $C_6H_5CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Diese Base ist die stärkste von allen untersuchten, wie sowohl aus dem Verhalten bei der Aminolyse, wie aus der Affinitätsgrösse in wässeriger Lösung hervorgeht. Und trotzdem ist die Leitfähigkeit der Mischung gleicher Moleküle $C_6H_5NH_2$, HBr und der Base (beide 0·1 norm.) wenig grösser, als die des Salzes $C_6H_5NH_2$, HBr allein und kleiner sogar, als die mit Pyridin, der schwächsten der untersuchten Basen, erhaltene. Etwas ähnliches wurde schon bei einer von Herrn cand. real. Olav Kårstad vorgenommenen Untersuchung beobachtet. Bromwasserstoffsaures Diäthylamin $(C_2H_5)_2NH$, HBr, also das Salz einer relativ sehr starken Base, zeigte folgende λ_v in Anilinlösung

$v =$	5	10	20	40	80	160
$\lambda_v =$	0·641	0·351	0·238	0·209	0·216	0·255

Diese Werte fallen ungefähr mit denen von $C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_2$ zusammen. Beobachtet man den Gang von λ_v mit wachsender Verdünnung, so bemerkt man, dass bei den genannten zwei stärksten Basen das Minimum der Leitfähigkeit zwischen $v = 40$ und $v = 80$ liegt, während alle übrigen Basen das normale Minimum zwischen 80 und 160 zeigen. Die Salze starker Basen zeigen demnach ein anderes Verhalten, als die der schwächeren. Freilich schliessen sich in Hinsicht auf die Lage des Minimums gerade die Salze quaternärer Basen an die der schwächeren an.

Schwache Säuren.

Bei den schwachen Säuren (substituierten Benzoesäuren) ist die Abweichung von der Proportionalität noch viel ausgeprägter als bei den starken. Dies tritt bei Betrachtung der Gleichungen von der Form

$$k = ac + bc^2$$

deutlich hervor. Während die Konstante a die grössere oder kleinere Geschwindigkeit, mit der die Diazoumwandlung vor sich geht, zum Ausdruck bringt, zeigt b, wie die Geschwindigkeit mit wachsender Konzentration über die Proportionalität hinaus zunimmt. Wie schon im experimentellen Teil angedeutet, scheint die Abweichung von der Proportionalität um so stärker aufzutreten, je schwächer die betreffende Säure als Katalysator wirkt.

Man sieht dies aus folgender Zusammenstellung des Verhältnisses $\frac{k_{0\cdot1}}{k_{0\cdot05}}$, wobei allerdings die 3,5-Dinitrobenzoesäure eine Ausnahme von der Regel bildet.

	Salicylsäure	3,5-Dinitro-benzoesäure	*o*-Nitro-benzoesäure	*m*-Nitro-benzoesäure	*o*-Brom-benzoesäure
$\frac{k_{0\cdot1}}{k_{0\cdot05}} =$	2·21	2·72	2·40	2·45	2·56

Je grösser die Säurekonzentration wird, desto grösser werden die Abweichungen von der Proportionalität:

	Salicylsäure	*o*-Brom-benzoesäure	*m*-Brom-benzoesäure	Benzoesäure
$\frac{k_{0\cdot2}}{k_{0\cdot1}} =$	2·59	2·93	3·74	3·03

Etwas sicheres über die Dissoziationsverhältnisse durch direkte Leitfähigkeitsmessungen zu erfahren ging nicht an, da die Leitfähigkeiten dieser Säuren in Anilin zu klein sind. Ich versuchte deshalb, einen Einblick in diese Verhältnisse durch Leitfähigkeitsmessungen von Mischungen der Säuren mit verschiedenen Basen zu erhalten. Dazu wurden die in Tabelle 10 enthaltenen Versuche angestellt. Es war zu erwarten, dass, wenn eine Anzahl Säuren mit ein und derselben Base gemischt waren, die Mischung mit der Säure, die die grösste Umlagerungsgeschwindigkeit bewirkte, auch die grösste Leitfähigkeit zeigte, indem die stärkste Säure auch die grösste Menge Base binden musste. Dies war indessen nicht der Fall. Betrachtet man die Versuche mit 0·1 norm. *o*-Nitrobenzoesäure, *m*-Nitrobenzoesäure und *o*-Brombenzoesäure gemischt mit 0·1 norm. Kollidin, so sollte man erwarten, dass die Mischung mit der erstgenannten Säure die grösste Leitfähigkeit besitzen müsste, die letztgenannte die kleinste. Indessen gibt die in der Mitte stehende *m*-Nitrobenzoesäure die grösste Leitfähigkeit, dann kommt *o*-Brombenzoesäure und die starke *o*-Nitrobenzoesäure kommt als letzte. Bei den Versuchen mit *α*-Pikolin ist die Reihenfolge eine andere, *o*- und *m*-Nitrosäure wirken beinahe gleich stark, dagegen bleibt die *o*-Bromsäure zurück. Während 3,5-Dinitrobenzoesäure und Salicylsäure ungefähr gleich starke Katalysatoren sind, wirkt die Mischung ersterer Säure mit Pikolin viel besser leitend, als die der letzteren (0·0635 gegen 0·0267). *s*-Kollidin und *α*-Pikolin wirken auf ein und dieselbe Säure im Verhältnis ihrer Stärke; die stärkste untersuchte Base hingegen, Diäthylbenzylamin, gibt wieder wie bei den starken Säuren, viel kleinere Leitfähigkeiten als das bedeutend schwächere *s*-Kollidin, doch wirkt es hier stärker als *α*-Pikolin. Vergleicht man die Wirkung dieser Base auf die drei verschieden starken Säuren, so ist wieder *o*-Nitrosäure die scheinbar schwächste, *m*-Nitrosäure die scheinbar stärkste.

Was die Minima der Leitfähigkeit anbelangt, so liegen diese bei den Mischungen von schwachen Säuren und Basen in einzelnen Fällen zwischen 20 und 40, in anderen zwischen 40 und 80.

Der Einfluss von Wasserzusätzen auf Reaktionsgeschwindigkeit und Leitfähigkeit.

Wasserzusätze wirken, wie schon im experimentellen Teil erwähnt, ganz verschieden auf die Reaktionsgeschwindigkeit, je nachdem der Katalysator eine starke oder eine schwache Säure ist. Bei den ersteren wird die Umlagerungsgeschwindigkeit herabgesetzt, bei letzteren ganz erheblich erhöht, wie aus den Tabellen 4 und 6 hervor-

geht. Bei den starken Säuren ist die Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht proportional der Wassermenge, sondern wächst etwas stärker, als dem Wasserzusatz entspricht, doch ist diese Abweichung nicht sehr gross, wie aus folgender Zusammenstellung der Differenzen zwischen den k-Werten für 0·5 und 1 norm. Wasserzusatz hervorgeht:

$$HCl\ \begin{matrix}0{\cdot}0037\\0{\cdot}0087\end{matrix} \qquad HNO_3\ \begin{matrix}0{\cdot}005\\0{\cdot}014\end{matrix} \qquad HBr\ \begin{matrix}0{\cdot}0152\\0{\cdot}0326\end{matrix}.$$

Die Erhöhung der katalytischen Wirkung bei den schwachen Säuren ist, wie man sich leicht überzeugen kann, ziemlich genau proportional dem Wasserzusatz.

Um über die Wirkungsweise des Wassers etwas zu erfahren, wurden die in den Tabellen 7 bis 10 angeführten Leitfähigkeitsmessungen mit wasserhaltigem Anilin ausgeführt. Betrachtet man zuerst die Versuche mit der quaternären Base $C_6H_5N(CH_3)_3Br$, so sieht man, dass die Leitfähigkeit bei Zusatz von Wasser steigt, und vergleicht man die durch 0·5 und 1 norm. Wasser hervorgebrachten Steigungen, so sieht man, dass sie ungefähr proportional den Wasserzusätzen sind. Z. B. für die Verdünnung $\frac{1}{160}$ bei 0·5 norm. H_2O 1·78 — 1·33 = 0·45, bei 1 norm. 2·24 — 1·33 = 0·91. Man kann daraus wohl schliessen, dass hier nur eine Steigerung der dissoziierenden Kraft des Anilins durch den Wasserzusatz hervorgerufen ist.

Anilinsalze hingegen verhalten sich ganz anders. Der Leitfähigkeitszuwachs wird für den gleichen Wasserzusatz anfänglich immer grösser und erst, wenn er sehr gross ist, scheint Gleichheit einzutreten, wie aus folgenden Zahlen in Tabelle 8 hervorgeht, die sich auf $C_6H_5NH_2$, HBr ($v = 80$) beziehen:

H_2O 0·5 norm.	1·0 norm.	1·5 norm.	2 norm.
0·355 — 0·218 0·137	0·574 — 0·355 0·219	0·813 — 0·574 0·239	1·05 — 0·813 0·237

Für je 0·5 norm. Wasserzusatz wird also der Leitfähigkeitszuwachs immer grösser bis 1·5 norm. Wasser zugesetzt ist. Dies deutet darauf, dass in diesem Falle auch eine chemische Wirkung des Wassers vorliegt, d. h. dass neue Ionenarten gebildet werden. Es ist möglich, dass ein Anion $(BrH_2O)'$ gebildet wird, es wird aber jedenfalls ein Kation

$(H_2O,H)^{\cdot}$ entstehen, dasselbe Kation, das ich zur Erklärung der Reaktionsbremsung der Esterbildung durch Wasserzusätze annehme. Sowie in Lösungen von Säuren in Alkohol Wasser den Prozess bewirkt:

$$(C_2H_5OH,\ H)^{\cdot} + H_2O = C_2H_5OH + (H_2O,\ H)^{\cdot},$$

so werden in Anilin aufgelöste Anilinionen durch Wasser in ihrer Konzentration vermindert:

$$(C_6H_5NH_2,\ H)^{\cdot} + H_2O = C_6H_5NH_2 + (H_2O,\ H)^{\cdot}.$$

In beiden Fällen wird also die Konzentration des Komplexions, das den eigentlichen Katalysator vorstellt, durch Wasserzusatz vermindert und dadurch die Wirksamkeit derselben herabgesetzt. Da infolge des grossen Unterschiedes der Dielektrizitätskonstanten von Anilin und Wasser Zusätze des letzteren den Dissoziationsgrad in hohem Masse vergrössern, so fällt die Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht in dem Grade aus, wie bei Alkohol-Wassermischungen, aber immerhin ist sie bei den starken Säuren deutlich vorhanden, wie aus den Tabellen 4 und 6 hervorgeht.

Bei den schwachen Säuren dagegen tritt die Vergrösserung des Dissoziationsgrades in den Vordergrund und bewirkt, dass trotz des Wasserzusatzes die katalytische Wirkung der Säuren nicht nur nicht herabgesetzt, sondern im Gegenteil verstärkt wird. Es sei hierbei darauf aufmerksam gemacht, dass im Allgemeinen gerade die schwächsten Säuren, wie 1,3-$C_6H_4(NO_2)COOH$ und 1,2-$C_6H_4Br.COOH$ die stärkste Zunahme der katalytischen Wirkung durch Wasserzusatz erfahren. Die stark katalysierende 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure bildet auch hier eine Ausnahme, indem sie durch Wasserzusatz sehr verstärkt wird.

Die Wirkung von Wasserzusätzen auf die Leitfähigkeit von Säure-Basenmischungen in Anilin ist in allen untersuchten Fällen gross. Es zeigen sich aber gewisse schwer zu erklärende Eigentümlichkeiten. In manchen Fällen, wie z. B. bei der *HBr*-Kollidinmischung ist die Leitfähigkeitszunahme, die der Kollidinzusatz hervorbringt, grösser bei Abwesenheit von Wasser, als wenn die Mischung wasserhaltig ist. Dagegen erhöht Diäthylbenzylamin die Leitfähigkeit des $C_6H_5NH_2$, *HBr* stärker bei Anwesenheit von Wasser als in wasserfreiem Anilin.

Die hier mitgeteilten Versuche sind nur ein Teil der Arbeiten, die ich in den letzten Jahren über Reaktionen in basischen Lösungsmitteln habe ausführen lassen. Es liegen eine grosse Zahl Versuche über Aminolyse sowohl in Anilin, wie in *p*-Toluidin und *m*-Chloranilin vor, die auf Geschwindigkeitsmessungen der Diazoamidoumlagerung basiert

sind, ferner kryoskopische Bestimmungen der Verteilung einer Säure zwischen dem Lösungsmittel *p*-Toluidin und Basenzusätzen. Diese sollen später veröffentlicht werden. Aus dem hier mitgeteilten scheint mir aber mit Deutlichkeit hervorzugehen, dass wir als Katalysator bei der hier untersuchten Reaktion das Basenion $C_6H_5NH_3^{\cdot}$ anzunehmen haben.

Wir sehen, dass die in wässeriger Lösung stärksten Säuren auch in Form ihrer Anilinsalze die stärkste katalytische Wirkung ausüben. Wir sehen weiter, dass die katalytische Wirkung und die Leitfähigkeit der starken Säuren (*HBr*, HNO_3, *HCl*) in Anilinlösung ungefähr parallel gehen. Wir sehen endlich, dass Wasserzusätze zwar die Leitfähigkeit erhöhen, die katalytische Wirkung hingegen herabsetzen. was durch Ersatz der katalytisch wirkenden Ionenart durch eine andere zu erklären ist.

Die Annahme des Ions $C_6H_5NH_3^{\cdot}$ als Katalysator findet auch eine Stütze in meinen und meiner Schüler alten Untersuchungen über Anilidbildung in Anilin, resp. in analogen Prozessen mit anderen Basen. Die Anilidbildung aus einer Säure in Anilinlösung ist eine Reaktion zweiter Ordnung, und sie wird zu einer Reaktion erster Ordnung, sobald eine stärkere Säure, z. B. Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff zugegen ist. Hier besteht vollständige Analogie mit den Phänomenen der Esterbildung. Wie bei dieser das Ion $(C_2H_5OH, H)^{\cdot}$, so wirkt hier das Ion $C_6H_5NH_3^{\cdot}$.

Zusammenfassung.

1. Die Umlagerung von Diazoamidobenzol zu Amidoazobenzol in Anilinlösung wird durch starke Säuren angenähert proportional deren Konzentration katalysiert. Bei stärkeren Konzentrationen steigt jedoch die Umsetzungsgeschwindigkeit etwas schneller an als die Konzentration.

2. Schwächere Säuren (substituierte Benzoesäuren) katalysieren die Umlagerung nicht mehr proportional ihrer Konzentration, die Umsetzungsgeschwindigkeit steigt schneller als die Konzentration.

3. Wasserzusatz zum Anilin verlangsamt die Reaktion, wenn der Katalysator eine starke Säure, wirkt dagegen beschleunigend bei schwachen Säuren.

4. Leitfähigkeitsversuche in Anilinlösung ergaben in allen Fällen die schon lange bekannte Eigentümlichkeit, dass λ_v mit wachsender Verdünnung erst abnimmt, um später wieder zuzunehmen. Untersucht wurden Salze quaternärer Basen, die die stärkste Leitfähigkeit zeigten,

Anilinsalze der starken Säuren, Mischungen dieser mit anderen Basen und Mischungen von schwachen Säuren mit verschiedenen Basen.

5. Wasserzusätze erhöhten in allen Fällen die Leitfähigkeit stark.

6. Es wird plausibel gemacht, dass der Katalysator der Diazoamidoumlagerung das Ion $C_6H_5NH_3^{\cdot}$ sei.

Die Kosten dieser Untersuchung wurden durch eine Bewilligung aus Fridtjof Nansens Fond gedeckt. Ich sage der Leitung des Fonds meinen verbindlichsten Dank.

Kristiania, Chem. Universitätslaboratorium.
April 1924.

Über Phasengrenzpotentiale.

Von

L. Michaelis und A. Fujita.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 3. 5. 24.)

Man darf annehmen, dass im allgemeinen an der Grenze zweier sich berührender Phasen, welche einen Elektrolyten im Verteilungsgleichgewicht gelöst enthalten, ein elektrischer Potentialunterschied besteht. Die Theorie desselben ist zuerst von Nernst[2]) und von Haber[2]) entwickelt worden. Schaltet man zwei nur in bezug auf den verteilten Elektrolyten ungleiche Grenzschichten hintereinander, so erhält man eine galvanische Kette, deren EMK die Differenz der beiden Grenzphasenpotentiale ist, wenn man zunächst von dem Diffusionspotential, welches innerhalb des Mittelleiters zu erwarten ist, absieht. Von solchen Ketten kann man zwei Typen unterscheiden, „chemische“ Ketten, bei denen die Art des Elektrolyten an beiden Polen verschieden ist, und „Konzentrationsketten“, bei denen die Asymmetrie der beiden Pole nur in Konzentrationsunterschieden liegt. Die Möglichkeit, dass solche Phasengrenzpotentiale eine wichtige Rolle in der Physiologie spielen könnten, wurde schon ausdrücklich von Haber hervorgehoben, und schon vor ihm hat Cremer[3]) die Phasengrenzketten als Modell für physiologische Objekte aufgefasst, wobei er die Frage offen liess, inwieweit die Verteilungspotentiale und inwieweit die bei dieser Anordnung auch stets zu erwartenden Diffusionspotentiale beteiligt seien.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 140 (1892).

[2]) Ann. d. Physik [4] **26**, 927 (1908); Haber und Klemensiewicz, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 385 (1909).

[3]) Zeitschr. f. Biologie **47**, 1 (1906).

Insbesondere nach den ausführlichen Untersuchungen von R. Beutner[1]) ist das Interesse an den Phasengrenzpotentialen von neuem erweckt worden, und die verschiedenen Diskussionen von Baur[2]), H. Wild[3]), Beutner[4]), Róhonyi[5]), Gyemant[6]) haben in der letzten Zeit diese Frage behandelt. Baur leugnet die Existenz der echten Verteilungspotentiale überhaupt, sein Schüler H. Wild konnte sie durch Einzelpotentialmessungen nicht nachweisen, jedoch neigt jetzt offenbar Baur selbst der Ansicht zu, dass seine Behauptung nur für die gewöhnlichen anorganischen Ionen gelten solle. Die in der Literatur vorliegenden Messungen erstrecken sich hauptsächlich auf Ketten, bei denen der elektromotorische Effekt infolge ganz bestimmter, von Haber entwickelter Bedingungen möglichst gross ist. Diese Bedingungen sind Invarianz der Konzentration einer Ionenart in der nichtwässerigen Phase auch bei Variation dieser Konzentration im Wasser. Dagegen schien uns das Versuchsmaterial für die einfachsten Fälle, ohne diese besondere Bedingung, noch etwas spärlich, und dies soll durch die vorliegende Arbeit vermehrt werden. Diese einfachsten Bedingungen möchten wir darin erblicken, dass in allen Phasen, welche die Kette zusammensetzen, nur ein einziger Elektrolyt gelöst ist und dass der nichtwässerige Mittelleiter (das „Öl" im Sinne von Beutner) selbst keine Ionen liefert. Unter diesen Bedingungen werden die theoretischen Betrachtungen besonders einfach und sind der experimentellen Prüfung gut zugänglich.

Von den verschiedenen Möglichkeiten, die Theorie der Phasengrenzpotentiale darzustellen, wollen wir die folgende wählen, welche mit Nernst mit dem Begriff eines „Verteilungskoeffizienten" der einzelnen Ionen operiert. Wir vereinfachen die Theorie zunächst dadurch, dass wir annehmen, dass bei gelösten Ionen die „aktive Masse", im Sinne des Massenwirkungsgesetzes oder im Sinne der Wirksamkeit an einer Elektrode, ihrer Konzentration proportional sei. Solange diese Annahme zutrifft, muss es auch für jede einzelne Ionenart einen bestimmten, von der Konzentration unabhängigan Teilungskoeffizienten für die Verteilung zwischen zwei bestimmten flüssigen unmischbaren Lösungsmitteln geben. Haben wir zwei unmischbare Flüssigkeiten, in

---

[1]) Die Entstehung elektrischer Ströme in lebenden Geweben, Stuttgart 1920.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **103** (1923).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **103** (1923).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **104** (1923).
[5]) Biochem. Zeitschr. **66** (1914).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **104** (1923).

denen ein einziger Elektrolyt zum Gleichgewicht verteilt ist, und ist C seine Konzentration in der einen Phase (welche Wasser sein möge), und C' diejenige im Öl, dann ist $C = \beta \cdot C'$, wo β der Verteilungskoeffizient des Elektrolyten ist, welcher nicht verwechselt werden darf mit den Verteilungskoeffizienten der beiden Ionen dieses Elektrolyten, die wir α_k und α_a nennen wollen, je nachdem sie für das Kation oder das Anion gelten sollen. Ist nur dieser eine Elektrolyt vorhanden, so ist

$$C_k = C_a = C = \beta \cdot C'$$

und in Öl

$$C'_k = C'_a = C'$$

und das Phasengrenzpotential π im Falle eines binären Elektrolyten aus einwertigen Ionen:

$$\pi = \frac{RT}{F} ln \cdot \frac{\alpha_k \cdot C_k}{C'_k} = -\frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{\alpha_a \cdot C_a}{C'_a} \quad (1)$$

(wobei die Indizes von C und C' überall auch fortgelassen werden können), wie sich durch eine thermodynamische Betrachtung leicht ergibt. Hier ist $\alpha_k : C'_k$ der reziproke Wert derjenigen Konzentration des Kations, welche herrschen müsste, wenn bei gegebener Konzentration C_k im Wasser das Potential gleich Null sein sollte. α_k kann daher als der „wahre Teilungskoeffizient" des Kations betrachtet werden, dessen verteilender Einfluss in Wahrheit aber durch elektrostatische Einflüsse modifiziert wird. Und ebenso ist α_a der wahre Teilungskoeffizient des Anions. Die Doppelgleichung (1) ist nur denkbar, wenn

$$\left(\frac{C'}{C}\right)^2 = \beta^2 = \alpha_k \cdot \alpha_a, \quad (2)$$

womit die Beziehung des Teilungskoeffizienten β des Elektrolyten zu den Teilungskoeffizienten α_k und α_a seiner Ionen bestimmt ist.

Die Kombination von (2) und (1) ergibt

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \cdot \sqrt{\frac{\alpha_k}{\alpha_a}}. \quad (3)$$

Hieraus ergibt sich, dass π von der Konzentration unabhängig ist, und dass die EMK einer Konzentrationskette stets gleich Null sein muss.

Bei einer chemischen Kette mögen für den einen Elektrolyten die Koeffizienten α_{k_1} und α_{a_1} gelten und für den anderen α_{k_2} und α_{a_2}

Dann ist die EMK einer chemischen Kette

$$\text{EMK} = \pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{F} \cdot \ln \sqrt{\frac{\alpha_{k_1}}{\alpha_{k_2}} \cdot \frac{\alpha_{a_2}}{\alpha_{a_1}}} \,. \tag{4}$$

Haben die beiden Elektrolyte ein gemeinschaftliches Kation, so wird

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{F} \ln \sqrt{\frac{\alpha_{a_2}}{\alpha_{a_1}}} \,. \tag{4a}$$

Haben sie aber ein gemeinschaftliches Anion, so wird

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{F} \ln \sqrt{\frac{\alpha_{k_1}}{\alpha_{k_2}}} \,. \tag{4b}$$

Diese Betrachtungen erstrecken sich alle auf den Fall, dass nur ein einziger Elektrolyt sich zwischen den beiden sich berührenden Lösungsmitteln verteilt. Wir wollen jetzt den Fall von Elektrolytgemischen betrachten und beschränken uns dabei auf den Fall, dass zwei binäre Elektrolyten aus lauter einwertigen Ionen zugegen seien. Die Konzentrationen im Wasser seien mit C, die im Öl mit C' bezeichnet, die Indizes a_1 und a_2 beziehen sich auf die beiden Anionen, k_1 und k_2 auf die beiden Kationen. Die Teilungskoeffizienten der vier Ionen seien α_{a_1}, α_{a_2}, α_{k_1}, α_{k_2}. Dann ist das Potential π

$$\pi = \frac{RT}{F} \cdot ln \frac{\alpha_{k_1} \cdot C_{k_1}}{C'_{k_1}} \,. \tag{4}$$

Ferner ist

$$\frac{\alpha_{k_1} \cdot C_{k_1}}{C'_{k_1}} = \frac{\alpha_{k_2} \cdot C_{k_2}}{C'_{k_2}} = \frac{C'_{a_1}}{\alpha_{a_1} \cdot C_{a_1}} = \frac{C'_{a_2}}{\alpha_{a_2} \cdot C_{a_2}} \,. \tag{5}$$

Ausserdem ergibt sich aus der Elektroneutralität innerhalb jeder Phase

$$\left.\begin{aligned} C_{k_1} + C_{k_2} &= C_{a_1} + C_{a_2} \\ C'_{k_1} + C'_{k_2} &= C'_{a_1} + C'_{a_2} \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Aus den Gleichungen (5) und (6) ergibt sich durch eine elementare Rechnung:

$$C'_{k_1} = \alpha_{k_1} \cdot C_{k_1} \cdot \sqrt{\frac{\alpha_{a_1} \cdot C_{a_1} + \alpha_{a_2} \cdot C_{a_2}}{\alpha_{k_1} \cdot C_{k_1} + \alpha_{k_2} \cdot C_{k_2}}} \,.$$

Hieraus folgt unter Benutzung von (4)

$$\pi = \frac{RT}{F} \cdot \ln \sqrt{\frac{\alpha_{k_1} \cdot C_{k_1} + \alpha_{k_2} \cdot C_{k_2}}{\alpha_{a_1} \cdot C_{a_1} + \alpha_{a_2} \cdot C_{a_2}}} \,. \tag{7}$$

Hieraus erkennt man folgendes: Sind die Teilungskoeffizienten der beiden Anionen (oder der beiden Kationen) einander gleich, so addiert sich die Wirkung der beiden Ionen so, als ob sie nur e i n e Ionenart

wären. Sind die Teilungskoeffizienten ungleich, so liegt das Potential zwischen denjenigen, welche jede einzelne Ionenart erzeugen würde. Im allgemeinen verschwinden die Konzentrationen der einzelnen Ionen nicht, im Gegensatz zu dem Verhalten bei einem einzigen Elektrolyten. Ein besonderes Interesse verdient der Fall, dass der Teilungskoeffizient des einen Anions gegenüber dem des anderen verschwindend klein ist und der des einen Kations gegenüber dem des anderen ebenfalls verschwindend klein ist. Setzen wir also $\alpha_{k_2} = \alpha_{a_2} = 0$, so folgt daraus, dass im Öl nur das Ionenpaar k_1 und a_1 zugegen sein kann, und aus der Elektroneutralität folgt $C'_{k_1} = C'_{a_1}$. Wir haben dann den von Haber sehr eingehend untersuchten Fall vor uns, dass in der nichtwässerigen Phase die Konzentration des einen Elektrolyten invariabel und unabhängig von der Konzentration der Ionen dieses Elektrolyten im Wasser wird. Das Potential ergibt sich dann:

$$\pi = \frac{RT}{F} \cdot \ln \sqrt{\frac{\alpha_{k_1} C_{k_1}}{\alpha_{a_1} C_{a_1}}}.$$

Ist z. B. k_1 das H-Ion und a_1 das OH-Ion, so ist $C_{k_1} \cdot C_{a_1}$ konstant, und es wird

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln C_{k_1} + \text{const.},$$

d. h. die Phasengrenze zeigt ein Potential, welches von der H'-Ionenkonzentration der wässerigen Lösung in derselben Weise eindeutig abhängt wie das einer Wasserstoffelektrode. Dieser Fall ist nach Haber für die Glaskette realisiert. Auch bei Ketten mit Toluol oder Xylol fand Haber ihn nahezu realisiert. Darüber werden wir später noch genauer sprechen.

Das Bestreben des experimentellen Teiles soll es sein, 1. nachzuprüfen, ob die EMK einer reinen Konzentrationskette wirklich gleich Null ist, und, wenn nicht, die notwendige Korrektur in die Theorie einzuführen; 2. die EMK einiger chemischer Phasengrenzketten aus zwei Lösungen je eines Elektrolyten zu messen; 3. zu prüfen, ob eine eindeutige Abhängigkeit des Potentials von der H'-Ionenkonzentration unter irgendwelchen Bedingungen, abgesehen von der Haberschen Glaskette, vorkommt.

Experimenteller Teil.

I. Konzentrationsketten.

Bei der Auswahl der „Öle“ war der leitende Gedanke, dass sie möglichst indifferent sein sollten und auch mit HCl oder $NaOH$ keine

Reaktion geben konnten, welche zur Entstehung oder Vernichtung einer Ionenart in messbarer Menge Anlass geben konnten. Die bisher am meisten verwendeten Öle wie Phenol, Salicylaldehyd, Toluidin sind gerade für das gestellte Problem nicht geeignet; über das von Haber verwendete Toluol werden wir später noch sprechen. Wir fanden schliesslich in dem Benzylalkohol ein sehr gutes Material. Seine Leitfähigkeit in wassergesättigtem Zustand ist genügend, um sichere Potentialmessungen zu gestatten, viel besser als bei Nitrobenzol. Technisch angenehm ist es, dass Benzylalkohol schwerer als Wasser ist. Sein Lösungsvermögen für Elektrolyte ist recht merklich, wie aus folgenden orientierenden Leitfähigkeitsmessungen hervorgeht.

Benzylalkohol wurde mit einem grossen Überschuss der in Spalte I genannten Elektrolytlösung geschüttelt und nach dem Absetzen im Scheidetrichter in ein Leitfähigkeitsgefäss eingefüllt, dessen Kapazität in üblicher Weise an einer 0·1 norm. *KCl*-Lösung mit Messbrücke und Telephon geeicht worden war. Die Messung der Leitfähigkeit des Benzylalkohol geschah in folgender Weise. Eine Batterie von etwa 50 Volt wurde über einen Widerstand von insgesamt 70000 Ohm geschlossen und der Potentialunterschied zwischen zwei Punkten des Stromkreises, zwischen denen ein bekannter Teil (z. B. 2000 Ohm) des gesamten Widerstandes lag, mit dem Binantelektrometer gemessen. Dann wurde das Leitfähigkeitsgefäss noch dazu in den Stromkreis eingeschaltet und der Potentialunterschied derselben Widerstandsstrecke wie vorher oder eines Multiplum derselben nochmals bestimmt. Auf diese Weise ergab sich bei 7° C. folgende spezifische Leifähigkeit in reziproken Megohm:

Benzylalkohol gesättigt mit:	Spezifische Leitfähigkeit	Dieselbe, abzüglich der des wassergesättigten Alkohols
Wasser	0·199	—
0·01 norm. *NaCl*	0·249	0·050
0·1 „ *NaCl*	1·60	1·40
1·0 „ *NaCl*	10·90	10·70
0·01 norm. $CaCl_2$	0·213	0·014
0·1 „ $CaCl_2$	0·362	0·163
0·01 norm. *HCl*	1·340	1·141
0·1 „ *HCl*	13·20	11·21
0·01 norm. *KBr*	0·675	0·476
0·1 „ *KBr*	4·07	3·87
1·0 „ *KBr*	21·80	21·60

Man erkennt eine merkliche Löslichkeit der Elektrolyte, am meisten bei *HCl*, am wenigsten bei $CaCl_2$, und man sieht, dass wenigstens in allerrohester Annäherung die Leitfähigkeit im Benzylalkohol der Konzentration der mit ihm im Gleichgewicht stehenden wässrigen Lösung proportional ist.

Die Anordnung der Konzentrationskette war folgende: das U-förmige Glasrohr in der Mitte der Zeichnung (Fig. 1), welches ausser mit einem Paraffinring überzogen ist, ist bei A mit Benzylalkohol gefüllt, welcher stets mit Wasser gesättigt war. Darüber befinden sich die beiden wässerigen Lösungen W_1 und W_2. Die Ableitung geschieht mit 2 Glashebern RR, welche mit einer mit KCl gesättigten 3%igen Agargallerte gefüllt sind. Das in die Lösungen eintauchende Ende ist nach oben abgebogen und etwas trichterförmig erweitert. Diese Erweiterung ist frei von Agar. In die Spitze des Trichterchens werden einige Kristalle KCl eingefüllt und dann erst der Trichter in die Lösung W_1 bzw. W_2 untergetaucht. In dem Trichter befindet sich dann

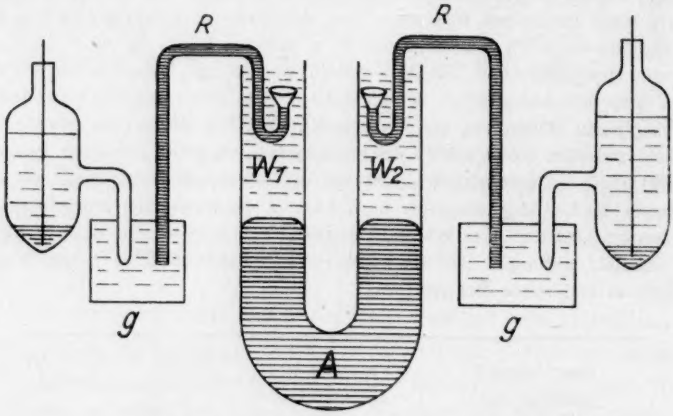


Fig. 1.

alsbald eine gesättigte Lösung von KCl in dem Lösungsmittel W_1 bzw. W_2. Dies entspricht dem von uns[1]) kürzlich beschriebenen Verfahren, um das etwa noch vorhandene Diffusionspotential zwischen der gesättigten KCl-Lösung (im Agar) und der angrenzenden wässerigen Lösung möglichst vollständig zu vernichten. Durch die Aufbiegung des trichterförmigen Endes wird verhindert, dass die schwere KCl-Lösung in die Lösung $W_1 W_2$ heruntersinkt und die Grenzflächen gegen das Öl verunreinigt. Die Agarheber RR tauchen andererseits in die Gefässe GG, welche gesättigte wässerige KCl-Lösungen enthalten, und von hier wird das Potential beiderseits durch mit KCl gesättigte Kalomelelektroden abgeleitet. Alle Gefässe und Stative stehen auf Klötzen oder Scheiben von Paraffin. Das Potential wurde mit einem

[1]) Michaelis und Fujita, Biochem. Zeitschr. **142**, 398 (1923).

Binantelelektrometer nach Dolezalek mit Spiegelablesung und Fernrohr gemessen. Der obere Aufhängungsfaden war ein Wollaston-Faden von 0·01 mm Dicke, die Entfernung des Objektivs vom Spiegel betrug etwa 1·5 m. Der Ausschlag wurde an einer Spannung geeicht, welche von einem über einen Rheostaten von im ganzen 70000 Ohm geschlossenen Stromkreis eines Weston-Elements abgezweigt wurde. Es wurde stets der kommutierte Ausschlag beobachtet und die Eichung stets mit einer Spannung von gleicher Grössenordnung wie die des eigentlichen Versuchs vorgenommen; übrigens war der Ausschlag in einem weiten Intervall der Spannung genau proportional. Das Elektrometer wurde mit einer Batterie von zusammengelöteten Taschenlampenelementen aufgeladen, deren Mitte geerdet war, derart, dass das Potential der Nadeln meist $\pm$ 50 Volt von dem Potential der Erde verschieden war. In der Regel entsprach 1 mm des kommutierten Ausschlags 0·4 bis 0·6 Millivolt, die Eichung wurde täglich mindestens einmal wiederholt. Die Reproduzierbarkeit der Eichwerte während eines Versuchstages war praktisch vollkommen. Dagegen war die Reproduzierbarkeit unserer Ölketten bei weitem nicht so gut. Der einzelne Wert, kurz hintereinander mehrere Male gemessen, war zwar gut reproduzierbar, auch die zeitliche Änderung war nicht bedeutend, z. B.:

0·1 norm. *KCl* | Benzylalkohol | 0·1 norm. *HCl*
sofort: 50·5; nach 5 Min. 52·5; 25 Min. 53·3; 45 Min. 52·5;
90 Min. 53·4; 100 Min. 53·4 Millivolt.

0·1 norm. *KCl* | Benzylalkohol | 0·1 norm. *KOH*
nach 5 Min. 20·1; 10 Min. 23·6; 20 Min. 18·7; 25 Min. 19·2;
50 Min. 17·7; 55 Min. 18·5; 60 Min. 18·2; 65 Min. 19·9 Millivolt.

0·1 norm. *KCl* | Benzylalkohol | 0·1 norm. *HCl* + 0·1 *KCl*
nach 30 Min. 22·1; 35 Min. 21·5; 40 Min. 23·3; 45 Min. 22·9;
50 Min. 25·1; 65 Min. 22·4; 85 Min. 22·8 Millivolt.

Aber die Reproduzierbarkeit von Parallelversuchen war je nach der Art der Kette von verschiedener Güte, und ohne erkennbare Ursache in manchen Ketten nicht von der Art, wie man sie bei gut reproduzierbaren Metallelektroden gewohnt ist. In den Protokollen sind stets die nach genügend langer Einstellung als konstant zu betrachtenden Werte für jeden Versuch einzeln notiert und ausserdem das Mittel aus den Parallelversuchen angegeben. Das Konzentrationsverhältnis in beiden wässerigen Lösungen war in der Regel 1 : 10. Wie man aus Tab. 1, Spalte A sieht, findet man ein Potential, welches selbst mit Berücksichtigung einer weiten Fehlergrenze = 0 gesetzt werden durfte,

sehr selten. Kontrollversuche mit Ketten, bei welchen die Konzentration des Elektrolyten beiderseits gleich war, zeigten stets das zu erwartende Potential = 0 innerhalb einiger zehntel Millivolt, womit erwiesen ist, dass irgendeine unerkannte technische Fehlerquelle nicht vorliegt.

In diesen Versuchen besteht nun noch eine theoretisch schwer zu behandelnde Unsicherheit. Es besteht nämlich im Öl nach Ausbildung des quasistationären Zustandes nicht eine, sondern zwei Stellen mit Diffusionspotentialen. In der Nähe jeder der beiden Grenzflächen ist nämlich ein Diffusionsgefälle von der Grenzschicht des Öls, welche sich mit der wässerigen Lösung in Gleichgewicht gesetzt hat, in das Innere des salzfreien Öls hinein. In diesem inneren Teil des Öls wird die Stromleitung nur von *H*- und *OH*-Ionen übernommen, und wir haben nicht ein Diffusionspotential zwischen zwei verschieden konzentrierten Lösungen, sondern zwei Diffusionspotentiale, jedes zwischen

salzhaltiger Alkohol	salzfreier, nur wasserhaltiger Alkohol.

Diese Verhältnisse können wir vereinfachen, wenn wir vor dem Versuch die ganze Portion des benutzten Alkohols mit einem grossen Überschuss der verdünnteren Lösung durch Schütteln ins Gleichgewicht setzen und diesen vorbereiteten Alkohol für den Versuch benutzen. Dann bleibt nur ein Diffusionspotential im Öl bestehen, es liegt in der Nähe der Grenze gegen die stärkere Salzlösung und wird allein durch dieses gut definierte Konzentrationsgefälle des Salzes hervorgerufen. Diese Versuche sind in Tabelle 1, Spalte B angegeben. Vergleichen wir die Resultate der nicht geschüttelten Versuche von Spalte A mit den geschüttelten Versuchen von Spalte B, so ergibt sich in vielen Fällen kein deutlicher Unterschied. Die Reproduzierbarkeit ist in beiden Fällen in der Regel nicht sehr befriedigend. Abweichungen der einzelnen Versuche um 4 Millivolt, ja sogar um 7—8 Millivolt kommen vor. Berücksichtigt man die Mittelwerte, so ergibt sich in einigen Fällen kein sicherer Unterschied zwischen beiden Versuchsreihen. Dies ist z. B. der Fall bei *KCl*, *NaCl*, $CaCl_2$, wohl auch bei *KCNS* und $AlCl_3$. Auch bei *HCl* beträgt der Unterschied nicht einmal ganz 4 Millivolt. Einen grösseren Unterschied von fast 9 Millivolt zeigt *KOH*.

Was die absoluten Werte der EMK betrifft, so überschreitet sie bei *KCl*, *NaCl*, *LiCl* nicht den Wert von etwa 4 Millivolt. Es ist nicht zu entscheiden, ob eine so kleine EMK einem Diffusionspotential oder einer Abweichung von der Theorie zuzuschreiben ist. Auf alle Fälle ist der erhaltene Wert so nahe an dem zu erwartenden Wert

Tabelle 1. Konzentrationsketten.

(Jede Zahl bedeutet das definitive Resultat eines selbständigen Versuchs.)

	A. EMK in Millivolt, mit wassergesättigtem Benzylalkohol	B. EMK in Millivolt, mit dem mit der verdünnteren Lösung gesätt. Benzylalkohol
– 0·1 norm. *HCl* | 0·01 norm. *HCl* +	17·3	24·4
	19·8	18·3
	15·5	22·0
	Mittel 17·5	Mittel 21·2
+ 0·1 norm. *KCl* | 0·01 norm. *KCl* —	7·2	0·8
	6·6	5·0
	3·9	3·2
	0·5	3·9
	Mittel 4·5	Mittel 3·2
	etwas schwankend um das Mittel	etwas schwankend um das Mittel
+ 0·1 norm. *NaCl* | 0·01 norm. *NaCl* —	7·1	6·0
	4·8	6·6
	4·4	4·5
	4·0	8·3
	4·0	8·2
	4·4	8·2
	Mittel 4·5	Mittel 7·0
+ 0·1 norm. *LiCl* | 0·01 norm. *LiCl* —	0·9	3·4
	3·1	5·0
	0·8	2·4
	3·2	6·3
	1·4	5·3
	0·8	Mittel 4·4
	Mittel 0·1	
+ 0·1 norm. $CaCl_2$ | 0·01 norm. $CaCl_2$ —	18·4	15·7
	22·2	20·4
	16·7	12·8
	Mittel 19·1	12·8
		Mittel 15·4
+ 0·1 norm. $AlCl_3$ | 0·01 norm. $AlCl_3$ —	17·0	9·6
	10·2	9·3
	11·2	Mittel 9·5
	10·5	
	Mittel 12·2	
+ 0·1 norm. *KOH* | 0·01 norm. *KOH* —	10·4	20·6
	9·9	19·6
	11·3	17·3
	Mittel 10·5	Mittel 19·2
+ 0·1 norm. *KJ* | 0·01 norm. *KJ* —	13·8	
	9·8	
	12·8	
	Mittel 12·1	
+ 0·1 norm. *KSCN* | 0·10 norm. *KSCN* —	18·6	24·1
	23·0	21·0
	20·2	21·5
	Mittel 20·6	Mittel 22·2
+ 0·1 norm. *KBr* | 0·01 norm. *KBr* —	11·3	10·2
	10·7	11·8
	Mittel 11·0	Mittel 11·0

von 0 Millivolt, dass die Theorie ziemlich genau bestätigt erscheint. Grössere Werte zeigt die EMK bei *KBr* (11 Mv.), *KJ* (12 Mv.), *KSCN* (20 Mv.); ferner bei allen Ionen mit einem mehrwertigen Ion; schliesslich bei *KOH* (10 bis 19 Mv.) und bei *KCl* (17—21 Mv.). *HCl* und *KOH* wollen wir von der Betrachtung ausschliessen, weil hier die Diffusionspotentiale wahrscheinlich grössere Werte annehmen werden. Dagegen ist der Unterschied zwischen *KCl*, *KBr*, *KJ* und *KSCN* nicht leicht auf Diffusionspotentiale zurückzuführen, und wir dürfen es als wahrscheinlich betrachten, dass die hohen EMK bei *KBr*, *KJ* und *KCNS* darauf beruhen, dass die Theorie nicht genau den realen Verhältnissen entspricht. Dafür können wir auch sagen: bei diesen Elektrolysen trifft es nicht genau zu, dass für jedes seiner Ionen ein bestimmter, von der Konzentration unabhängiger Teilungskoeffizient existiert. Da aber immerhin die Abweichungen auf alle Fälle erträglich sind, können wir die Theorie in derselben Weise korrigieren, wie z. B. N. Bjerrum die Theorie der starken Elektrolyte korrigiert. Wir verstehen unter α den Grenzwert des Teilungskoeffizienten für sehr niedere absolute Konzentrationsbereiche und korrigieren die Konzentrationen im allgemeinen durch Multiplikation mit einem geeigneten „Aktivitätsfaktor“ f_a, von dem wir erwarten, dass er mit steigender Konzentration zwar kleiner als 1, aber doch nicht gar viel kleiner wird. In diesem Fall kann es auch für den ganzen Elektrolyten keinen von der Konzentration unabhängigen Teilungskoeffizienten geben, aber andererseits erwarten wir doch, dass die Abhängigkeit des Teilungskoeffizienten von der absoluten Konzentration nur einen mässigen Gang hat.

II. Chemische Ketten.

Eine solche chemische Kette hat genau dieselbe Anordnung wie die vorher beschriebene Konzentrationskette, mit dem Unterschied, dass sich in den beiden wässerigen Lösungen ein verschiedenes Salz, aber in gleicher Konzentration befindet. Wir stellten nun eine Reihe solcher chemischen Ketten an und erhielten die in den Tabellen 2 und 3 verzeichneten Werte. In der Tabelle 2 sind nur die Kationen variiert, das konstante Anion ist *Cl*. In Tabelle 3 ist nur das Anion variiert, das gemeinsame Kation ist *K*. Alle Versuche wurden einmal ohne besondere Vorbereitung des nur mit Wasser gesättigten Benzylalkohol angestellt, ein zweites mal mit einem Alkohol, welcher mit der 0·1 norm. *KCl*-Lösung vorher durchgeschüttelt war. Diese Doppelversuche wurden aus Analogie mit den Konzentrationsketten angestellt. Ein grosser

Tabelle 2.
Chemische Ketten. I. Verschiedene Kationen.

	EMK in Millivolt, mit wassergesättigt. Benzylalkohol	EMK in Millivolt, mit *KCl*-haltigem Benzylalkohol
+ $^1/_{10}$ norm. *KCl* | $^1/_{10}$ norm. *HCl* −	53·0	49·0
	54·2	47·2
	57·6	48·2
	55·5	
	Mittel 55·0	Mittel 48·1
− $^1/_{10}$ norm. *KCl* | $^1/_{10}$ norm. *NaCl* +	2·9	1·8
	3·3	3·3
	Mittel 3.1	Mittel 2·5
+ $^1/_{10}$ norm. *KCl* | $^1/_{10}$ *LiCl* −	3·3	5·0
	4·0	3·2
	1·8	5·1
	5·0	5·6
	3·6	
	Mittel 3·5	Mittel 4·7
+ $^1/_{10}$ norm *KCl* | $^1/_{10}$ norm *RbCl* −	3·1	4·2
	3·6	4·2
	Mittel 3·3	Mittel 4·2
− $^1/_{10}$ norm. *KCl* | $^1/_{10}$ norm. $CaCl_2$ +	12·2	9·7
	12·7	10·8
	12·1	
	Mittel 12·3	Mittel 10·2
− $^1/_{10}$ norm. *KCl* | $^1/_{10}$ norm. $MgCl_2$ +	15·9	13·9
	15·9	13·2
	Mittel 15·9	Mittel 13·0
− $^1/_{10}$ norm. *KCl* | $^1/_{10}$ norm. $BaCl_2$ +	11·7	16·9
	13·6	11·5
	16·5	16·2
	Mittel 13·9	Mittel 14·8
− $^1/_{10}$ norm. *KCl* | $^1/_{10}$ norm. $AlCl_3$ +	13·9	10·2
	12·0	10·9
	12·9	
	Mittel 12·9	Mittel 10·5

Einfluss des Schüttelns auf die Änderung etwaiger Diffusionspotentiale durfte nicht erwartet werden. Denn wenn z. B. in der Kette *KCl*—*HCl* der Alkohol ganz zu Anfang des Versuchs auch mit der *KCl*-Lösung in Gleichgewicht steht, so muss doch die mit der *HCl*-Seite in Berührung stehende Schicht des Alkohols sehr schnell ihr *KCl* durch

Tabelle 3.

Chemische Ketten. II. Verschiedene Anionen.

	EMK in Millivolt, mit wassergesättigt. Benzylalkohol	EMK in Millivolt, mit KCl-haltigem Benzylalkohol
$-$ $^1/_{10}$ norm. KCl | $^1/_{10}$ norm. KOH $+$	19·7 19·4	27·5 25·9
	Mittel 19·5	Mittel 26·7
$-$ $^1/_{10}$ norm. KCl | $^1/_{10}$ norm. MJ $+$ Berührungsstelle gelb	41·3 44·8 44·1	40·2 40·5
	Mittel 43·4	Mittel 40·3
$-$ $^1/_{10}$ norm. KCl | $^1/_{10}$ norm. KBr $+$	14·9 15·1	14·4 13·7
	Mittel 15·0	Mittel 14·0
$-$ $^1/_{10}$ norm. KCl | $^1/_{10}$ norm. KNO_3 $+$	18·5 17·2	17·3 18·0
	Mittel 17·8	Mittel 18·8
$-$ $^1/_{10}$ norm. KCl | $^1/_{10}$ norm. $KSCN$ $+$	51·8 54·6 56·8	53·0 54·4 51·7
	Mittel 54·4	Mittel 53·0
$+$ $^1/_{10}$ norm. KCl | $^1/_{10}$ norm. K_2CO_3 $-$	6·3 8·7 6·4	6·3 3·6 4·8
	Mittel 7·1	Mittel 4·9
$+$ $^1/_{10}$ norm. KCl | $^1/_{10}$ norm. K_2SO_4 $-$	18·8 13·9 24·9 18·9	16·4 21·3 12·5 20·0
	Mittel 19·1	Mittel 17·5
$+$ $^1/_{10}$ norm KCl | $^1/_{10}$ norm. K_3 ferricyanid $-$	14·1 16·9 25·7 17·7	25·4 18·7 21·5
	Mittel 18·6	Mittel 21·8
$+$ $^1/_{10}$ norm. KCl | $^1/_{10}$ norm. K_4-ferrocyanid $-$	7·6 8·5 14·9	11·7 7·6 11·3
	Mittel 10·3	Mittel 10·2
$+$ $^1/_{10}$ norm. KCl | dest. Wasser	4·3 5·3 7·7	
	Mittel 5·8	

Diffusion wieder verlieren, und der Zustand der Kette, wenn wir ihr Potential messen, mit fertig ausgebildetem quasistationären Diffusionsgefälle durch die Vorbereitung des Benzylalkohol kaum geändert. In der Tat sind die Unterschiede der beiden Versuchsreihen sehr gering. Die auffälligsten Resultate der Versuche sind folgende. Die Ketten *KCl—NaCl*, *KCl—LiCl*, *KCl—RbCl*, geben äusserst kleine Potentiale; Ketten, bei denen das variierte Ion sich durch seine Wertigkeit unterscheidet, geben Werte von 10–20 Millivolt. Die grössten Potentialunterschiede zeigen sich bei Ketten, welche einerseits *KCl*, andererseits *HCl*, *KOH*, *KJ* und *KSCN* enthalten. Von diesen sind die Ketten mit Säuren und Laugen zur Beantwortung unserer Frage am ungeeignetsten, weil bei ihnen die Rolle der Diffusionspotentiale sicher sehr gross und noch dazu ganz unberechenbar ist. Es bleiben nur übrig die Ketten mit einerseits *KCl* und andererseits *KBr*, *KJ* und *KCNS*.

Diese zeigen einwandfreie Grenzphasenpotentiale von etwa 15 bis 50 Millivolt. Nach der einfachen Theorie wäre zu erwarten, dass ein solches Potential von der Konzentration beider Elektrolyte unabhängig ist. Die entwickelte Modifikation der Theorie gestattet aber kleine Änderungen des Potentials mit der Konzentration. Die Tabelle 4 zeigt die Kette *KCl — KJ* für verschiedene Konzentrationen. Man sieht aus den Versuchen folgendes. Eine Änderung der *KCl*-Konzentration macht nur wenig für die EMK aus, eine Änderung der Konzentration des *KJ* macht viel mehr. Damit steht in Übereinstimmung, dass die EMK einer Konzentrationskette mit *KJ* viel grösser war als die einer solchen mit *KCl*.

Tabelle 4.

— 0·1 norm. *KCl* | 0·1 norm. *KJ* +	47·2
	48·0
	48·7
	Mittel 47·9
— 0·01 norm. *KCl* | 0·1 norm. *KJ* +	52·6
	51·9
	52·6
	Mittel 52·3
— 0·1 norm. *KCl* | 0·01 norm. *KJ* +	35·1
	37·3
	38·6
	Mittel 37·0
— 0·01 norm. *KCl* | 0·01 norm. *KJ* +	37·9
	38·6
	36·4
	Mittel 37·6

III. Ketten mit Elektrolytgemischen.

Von besonderem allgemeinen Interesse ist hier nur die Frage, ob es richtig ist, dass unsere Kette sich in bezug auf die Ausnahmestellung der *H*-Ionen nicht an die Habersche Glaskette anschliesst. Unsere Aufgabe besteht also darin, nachzuweisen, dass das Potential, welches z. B. durch die Verteilung von *HCl* zwischen Wasser und Benzylalkohol erzeugt wird, durch den Zusatz von *KCl* verändert wird, während es bei der Haberschen Glaskette praktisch konstant bleiben sollte. Die Versuche fielen absolut eindeutig aus; das Potential der *HCl*-Lösung wird durch den Zusatz von *KCl* gewaltig herabgedrückt, wenn das letztere in genügendem Überschuss vorhanden ist.

+ 0·1 norm. *KCl* | 0·1 norm. *HCl* —	47·5 Millivolt
+ 0·1 „ *KCl* | 0·1 „ *HCl* + 0·1 norm. *HCl* —	44·8 „
+ 0·1 „ *KCl* | 0·2 „ *KCl* + 0·2 „ *HCl* —	47·5 „
+ 0·1 norm. *KCl* | 0·01 norm. *HCl* —	47·5 Millivolt
+ 0·1 „ *KCl* | 0·01 „ *HCl* + 0·1 norm. *KCl* —	22·5 „
+ 0·1 „ *KCl* | 0·01 „ *HCl* + 0·5 „ *KCl* —	7·2 „
+ 0·1 „ *KCl* | 0·01 „ *HCl* + 0·9 „ *KCl* —	1·8 „

Wie man sieht, macht es auf das Potential der *HCl*-Lösung allerdings nur wenig aus, wenn man *KCl* etwa zu gleichen Teilen hinzufügt; wenn aber *KCl* im Überschuss ist, wird das Potential doch bedeutend gedrückt und wird bei einem etwa 90fachen Überschuss an *KCl* fast = 0.

Die quantitative Verwertung dieser Resultate wird durch die Diffusionspotentiale erschwert. Der Überschuss des *KCl* kann ja auch dadurch potentialvermindernd wirken, dass er das Diffusionspotential im Öl herabdrückt. Aber andererseits erkennen wir doch, dass das Potential, welches eine 0·01 norm. *HCl* erzeugt, bei grossem Überschuss von *KCl* nahezu = 0 ist, was ja durch eine blosse Verminderung des Diffusionspotentials nicht eintreten könnte, wenn das Verteilungspotential bei Gegenwart von *KCl* beträchtlich von 0 abwiche. Eine zufällige Kompensation des Diffusionspotentials und des Verteilungspotentials ist nicht denkbar, da ja die beiden Potentiale immer das gleiche Vorzeichen haben: das *H*-Ion zeichnet sich sowohl durch eine hervorragende Löslichkeit im Öl wie durch eine hervorragende Beweglichkeit aus; es tendiert also auf jeden Fall, das Öl positiv aufzuladen.

IV. Versuche mit Toluol.

Aus den Versuchen von Haber und Klemensiewicz scheint hervorzugehen, dass Toluol als Mittelleiter sich extrem verschieden von unserem Benzylalkohol verhält. Sie fanden, dass Toluol oder Xylol, nicht ganz so vollkommen wie Glas, aber doch mit einer gewissen Annäherung, allein für *H*-Ionen reversibel ist, dass der Potentialunterschied zwischen Toluol und einer wässerigen Lösung wesentlich von der *H*-Ionenkonzentration der letzteren abhängt. Eine Kette aus *KCl* und *KJ*, welche mit Benzylalkohol eine so grosse EMK hat, müsste demnach bei Toluol die EMK wenigstens beinahe = 0 haben, und das Potential einer *HCl*-Lösung dürfte durch Zusatz von *KCl* nicht viel beeinflusst werden. Es schien uns daher von Interesse, diese Eigenschaft des Toluol nachzuprüfen, besonders weil Haber selbst in in einer Fussnote der Arbeit[1]) Schwierigkeiten bei der Reproduktion der Versuche erwähnt.

Zunächst versuchten wir es mit derselben Versuchsanordnung wie mit Benzylalkohol. Nur musste dem mittleren Gefäss eine andere Form gegeben werden, welche den Umstand berücksichtigte, dass Toluol leichter als Wasser ist. Diese Versuche führten zu keinem Resultat. Das Toluol ist ein so schlechter Leiter, dass von einer sicheren Einstellung eines Potentials in dieser Anordnung gar keine Rede sein kann, auch bei denkbar vollkommensten Isolierungs- und Abschirmungsvorrichtungen. Wir griffen deshalb zu der anderen Versuchsanordnung zurück, welche Haber angewandt hatte, und welche den Vorteil hat, dass der Querschnitt der Toluolschicht viel grösser und die Dicke der Schicht viel kleiner ist. Die Anordnung besteht darin, dass die in einem Becherglas befindliche wässerige Lösung von mit Wasser gesättigtem Toluol überschichtet wird und eine trockene Metallplatte als ableitende Elektrode in das Toluol bis nahe an die Wassergrenze versenkt wird. Als Metallplatte empfiehlt Haber eine amalgamierte Messingplatte. Auf diese Weise stellten sich in der Tat die Potentiale leidlich schnell ein. Die von uns mit einer solchen Messingplatte ausgeführten Versuche sind in Tabelle 5 wiedergegeben. Wie man sieht, ist die Reproduzierbarkeit der Versuche ziemlich gut, aber die Erwartung wird nicht bestätigt, dass das Potential eindeutig von der *H*-Ionenkonzentration abhinge. Erstens zeigen Versuche z. B. mit 0·01 norm. *HCl* und 0·01 norm. *KOH* nicht den erwarteten Potentialunterschied von 570 Millivolt, sondern kaum von 200 Millivolt, entsprechend der Tat-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, Fussnote S. 427.

Tabelle 5.

Toluol (wassergesättigt). *M* (amalgamierte Messingplatte).

	EMK in Millivolt
— *M* | 0·01 norm. *HCl* +	14·0
	20·1
	16·4
	14·0
	20·8
	17·2
	12·0
	19·8
	Mittel 16·7
— *M* | 0·01 norm. *HCl* + 0·1 norm. *KCl* +	107·9
	109·4
	108·0
	110·0
	Mittel 106·3
— *M* | 0·01 norm. *HCl* + 1·0 norm. *KCl* +	221·8
	224·5
	234·7
	224·0
	Mittel 226·2
— *M* | 0·01 norm. *HCl* + 0·01 norm. *KCl* +	25·5
	28·8
	27·6
	Mittel 27·3
— *M* | 0·01 norm. *KOH* +	204·3
	203·8
	208·8
	Mittel 205·6
— *M* | 0·01 norm. *KCl* +	157·6
	161·6
	158·2
	Mittel 159·1
— *M* | 0·1 norm. *HCl* +	98·0
	101·9
	100·5
	Mittel 100·1
— *M* | 0·1 norm. *KOH* +	456·0
	458·0
	Mittel 457·0
— *M* | 0·1 norm. *KCl* +	179·0
	180·8
	193·2
	Mittel 184·3

sache, dass Haber in der erwähnten Fussnote ebenfalls später relativ zu kleine Werte fand. Zweitens trifft es durchaus nicht zu, dass das Potential einer *HCl*-Lösung gegebener Konzentration von der Anwesenheit von *KCl* praktisch unabhängig sei. So unterscheiden sich zwei Ketten mit je 0·01 norm. *HCl*, das eine Mal ohne *KCl*, das andere Mal mit 0·1 norm. *KCl*, um etwa 80 Millivolt. Der Unterschied einer Kette von 0·01 norm. *HCl* + 0·1 norm. *KCl* und einer Kette mit 0·01 norm. *KOH* beträgt nur 100 Millivolt, statt 570 Millivolt. Wir versuchten nunmehr eine Silberplatte als Elektrode (Tabelle 6). Auch hier sind die Verhältnisse ganz ähnlich; von einer eindeutigen Bestimmung des Potentials durch die *H*-Ionen ist keine Rede, dagegen unterscheidet sich *KCl* von *KJ* um 140 Millivolt. Schliesslich versuchten wir eine platinierte Platinplatte (Tabelle 7). Hier finden wir in der Tat die Erwartung realisiert, dass das Potential einer 0·01 norm. *HCl* nicht beeinflusst wird durch Gegenwart von 0·1 norm., ja sogar nicht viel durch 1·0 norm. *KCl*, und dass der Potentialunterschied von 0·01 norm. *HCl* und 0·01 norm. *KOH* den zu erwartenden Wert von 570 Millivolt wirklich nahezu (500)

Tabelle 6.

Tuloul (wassergesättigt). *Ag* (Silberplatte).

	EMK in Millivolt
+ *Ag* | 0·01 norm. *HCl* —	89·2
	95·6
	92·2
	80·0
	Mittel 89·2
+ *Ag* | 0·01 norm. *HCl* + 0·1 norm. *KCl* —	41·4
	50·2
	41·2
	Mittel 44·2
+ *Ag* | 0·01 norm. *KOH* —	69·0
	51·5
	56·2
	Mittel 58·9
— *Ag* | 0·01 norm. *KJ* +	277·0
	278·0
	278·0
	Mittel 277·3
+ *Ag* | 0·01 norm. *KCl* —	45·6
	39·2
	43·8
	Mittel 42·8

Tabelle 7.
Toluol (wassergesättigt). *Pt* (platinierte Platinplatte).

	EMK in Millivolt	
	mit Toluolschicht	ohne Toluolschicht
+ *Pt* | 0·01 norm. *HCl* —	585·0 612·0 Mittel 598·5	568·0
+ *Pt* | 0·01 norm. *HCl* + 0·1 norm. *KCl* —	594·0	
+ *Pt* | 0·01 norm. *HCl* + 1·0 norm. *KCl* —	539·0	430·0
+ *Pt* | 0·01 norm. *KOH* —	128·2 73·2 81·9 Mittel 94·4	40·4
+ *Pt* | 0·01 norm. *KCl* —	382·0	438·0
+ *Pt* | 0·1 norm. *HCl* —	627·0	512·0

erreicht. Jedoch ist erstens die Reproduzierberkeit der Versuche auffällig schlecht, und zweitens wurden die Resultate kaum geändert, wenn wir das Toluol ganz fortliessen und das Platin in die wässerige Lösung tauchten.

Betrachten wir diese Versuche kritisch, so finden wir für Messing und Silber, dass die Hauptbedingung des Versuches offenbar nicht erfüllt ist. Diese Bedingung ist, dass das Potential des Metalls gegen das Toluol konstant ist, und dass wir bei Variation der Elektrolytlösung allein die Potentialänderung an der Grenze Wasser—Toluol messen. So wenig von den Elektrolyten auch in das Toluol eindringen mag, es wirkt doch mitbestimmend auf das Potential des Metalls. Charakteristisch dafür ist der grosse Unterschied von *Cl* und *Br* bei Anwendung der Silberplatte. Noch eindeutiger sind die Versuche mit Platinelektroden. Diese funktionieren einfach als etwas schlecht definierte Sauerstoffelektroden.

Das Resultat für Toluol ist also, dass wir eine spezifische und eindeutige Abhängigkeit des Grenzpotentials Toluol/Wasser von der Konzentration der *H*-Ionen nicht finden konnten. Das Toluol dürfte sich wohl in seinen Eigenschaften denen des Benzylalkohols anschliessen, der sich aber wegen seiner besseren Leitfähigkeit als ein praktisch viel besseres Untersuchungsobjekt erwiesen hat.

Nagoya (Japan), Biochemisches Institut der Medizinischen Universität.

Über Ozon aus Flammen.

Von

H. v. Wartenberg.

(Aus dem Anorg.-Chem. Institut der Technischen Hochschule Danzig.)

(Eingegangen am 3. 5. 24.)

§ 1. Vor einigen Jahren konnte ich nachweisen[1]), dass beim Durchleiten von mit H_2 versetztem O_2 durch eine feine geheizte Quarzkapillare bei plötzlicher Abkühlung neben H_2O_2 stets wesentlich grössere quantitativ bestimmbare O_3-Mengen auftreten. Es liess sich durch quantitative Betrachtungen wahrscheinlich machen, dass die Reaktion zwischen O_2 und H_2 in folgenden Stufen verläuft:

$$H_2 + O_2 = H_2O_2 \quad (1)$$
$$H_2O_2 \quad = H_2O + O \quad (2)$$
$$3O \quad = O_3. \quad (3)$$

Ich knüpfte daran die Bemerkung, dass sich auf diese Weise ungezwungen das vielfach ausserhalb von wasserstoffhaltigen Flammen beobachtete Auftreten von O_3 erklären liesse. Wie ich gleichfalls durch Vergleich mit den für (2) nach dem Nenstscher Wärmetheorem zu erwartenden Gleichgewichtswerten zeigte, stellt sich dieser nie auch entfernt ein, vielmehr handelt es sich stets nur um bei unbekannten Temperaturen eingefrorene Konzentrationen. Ich wies ferner darauf hin, dass es sich unmöglich um eine thermische Bildung von O_3 aus O_2 handeln könnte, da die beobachteten O_3-Konzentrationen millionenmal grösser werden als zu erwarten gewesen war.

§ 2. Diese Resultate werden nun in einigen Arbeiten bestritten, Hr. Riesenfeld[2]) folgert in interessanter Weise durch Bestimmung

[1]) v. Wartenberg und Sieg, Ber. **53**, 2192 (1920).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **133**, 258 (1924).

des Restgehaltes an O_3 von explodiertem hochkonzentriertem O_3, dass übereinstimmend mit dem Nernstschen Wärmetheorem die bis 3000° beobachteten Gleichgewichtskonzentrationen $3\,O_2 \rightleftarrows 2\,O_3$ stets sehr klein sind und dass daher die wesentlich grössere O_3-Bildung in der Knallgasflamme „nicht thermisch" sei. Wie ich eben auseinandersetzte, habe ich ausdrücklich dasselbe erklärt und die O_3-Bildung aus einer Reaktion von O-Atomen entweder unter sich oder unter Anlagerung von O_2-Atomen erklärt. Das sind ganz andere Reaktionen, die stark exotherm verlaufen und fraglos zu höheren O_3-Konzentrationen führen können. Wenn nun, wie ich nachgewiesen zu haben glaube, die O-Atome rein thermisch durch H_2O_2-Zerfall entstehen können, so ist also eine thermische O_3-Bildung sehr wohl in der Knallgasflamme möglich.

§ 3. Ausführlicher diskutiert Hr. Manchot[1]) meine Arbeit, indem er durch Hineinhalten von Silberblechen in Flammen [darunter auch sorgfältig getrocknete CO und (CN_2)] durch die Schwärzung des Ag-Bleches von 1340° ab bis zur Acetylensauerstoffflamme steigende O_3-Mengen nachweist. Hr. Manchot beanstandet nun

1. die für mein obiges Reaktionsschema notwendige Bedingung, dass H_2O_2 rascher als O_3 zerfallen müsste bei der hohen Temperatur. Dies leuchte nicht ein, da sich in Flammen das H_2O_2 leicht, dass O_3 aber schwer nachweisen lasse. Wie erwähnt, habe ich stets wesentlich mehr O_3quantitativ nachgewiesen als H_2O_2, so dass dieser Schluss nur auf dem qualitativ leichteren Nachweis von H_2O_2 gegenüber O_3 beruht und damit nicht beweiskräftig ist. Denn wie verschieden stark sich die Zerfallsgeschwindigkeiten von H_2O_2 und O_3 beim weiteren Abkühlen bis auf Zimmertemperatur ändern, ist nicht vorauszusagen.

2. Es müsste auch beim Zerfall von H_2O_2-Dampf an bis 300° heissem Silber eine durch O_3-Bildung erfolgende Schwärzung des Bleches stattfinden, die aber deutlich anders aussieht, als wenn man den Versuch mit O_3 macht.

3. In trocknen Flammen dürfte kein O_3 entstehen.

Zu diesen Punkten ist zunächst zu bemerken, dass Silber im Grunde kein Reagenz auf O_3 ist, sondern auf O-Atome. In der Tat wirkt es am günstigsten, wenn man es auf 240° erwärmt, wo O_3 rapide zerfällt. Das O_3-Molekül lässt sich bisher nur nachweisen durch den Geruch und Tetrabasenpapier und sonst nichts, da alle anderen Reagenzien nur durch den abgespaltenen aktiven Sauerstoff wirken. Wie aber nun O-Atome das Ag schwärzen unter AgO_2-Bildung wird sicher

[1]) Manchot und F. Baur, Zeitschr. f. anorg. Chemie **138**, 341 (1924).

von den Umständen abhängen. H_2O_2-Dampf braucht gar nicht bei 300° mit Silberblech so zu reagieren wie bei 1500° im freien Gasraum. Und schliesslich ist bei meinen Versuchen unzweifelhaft O_3 aus der Flamme herausgeholt und auf die nicht direkt zu beweisende Bildung aus O-Atomen in jedenfalls theoretisch einwandfreier Weise geschlossen, da die thermische Bildung aus O_2 ausgeschlossen erschien.

Weiter möchte ich auch nicht behaupten, dass O_3 nur durch H_2O_2-Zerfall entstehen könnte, sondern wahrscheinlicherweise immer bei Abschreckung nachzuweisen sein wird, wenn O-Atome da sind. In der allein betrachteten H_2-haltigen Flamme habe ich diese Existenz von O-Atomen über H_2O_2 hinweg plausibel gemacht, in trockenen Flammen wird also der von Hrn. Manchot auf so elegantem Wege erzielte Nachweis von O-Atomen andere Gründe haben müssen. Ob diese nun auch aus zuerst gebildeten Peroxyden entstehen oder durch spurenweise O_2-Dissoziation durch Temperatur oder weil das einfachste Schema der Oxydation von $CO + O_2$ notwendigerweise in irgendeinem Reaktionsstadium zu O-Atomen führen muss, vermag ich nicht zu sagen. Ich glaube, dass mit der Erklärung, dass Elektronenwirkung im Spiele sei, ohne diskutierbares Bild dieser Wirkung, nichts gesagt ist. Bei jeder chemischen Reaktion kommen schliesslich die Atomelektronen ins Spiel.

§ 4. Da heute nicht selten Elektronenwirkung herangezogen wird, wo sie meines Erachtens nicht in Frage kommt, ist eine nähere Diskussion vielleicht am Platze. Die Frage lässt sich so präzisieren: Wo kommt der fraglos in Flammen vorhandene atomare Sauerstoff her? Die für die Reaktion entscheidende Reaktionswärme des Elementarprozesses ist bei H_2 und CO durch die Verbrennungswärme in der Grössenordnung von 60000 cal. gegeben, während die O_2 Dissoziationswärme etwa doppelt so gross ist[1]).

[1]) Die auch von Hrn. Riesenfeld benutzte Dissoziationswärme von O_2 von 80000 cal. von Born und Gerlach [Zeitschr. f. Physik. **5**, 440 (1921)] ist sicher zu klein, da sonst schon bei der Bestimmung der spez. Wärme von O_2 nach der Explosionsmethode ein anomales Ansteigen infolge Dissoziation hätte beobachtet werden müssen. Die Betrachtung von Born und Gerlach ist insofern irrtümlich, als bei der photochemischen Bildung von O_3 aus O_2 bei $\lambda = 0{\cdot}253\ \mu$ das Einsteinsche Gesetz nicht mehr stimmt, wohl aber noch bei $\lambda = 0{\cdot}207\ \mu$. Nimmt man nun mit Hrn. E. Warburg [Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 58, § 7 (1920)] an, dass der photochemische Elementarprozess in der einfachen Spaltung der O_2-Atome besteht, so folgt unmittelbar aus diesen Wellenlängen, dass die Spaltung sicher mehr als 112 und vielleicht etwas weniger als 138 cal. erfordert. Die Annahme von Born und Gerlach, dass der Elementarprozess erst ein O_2 anrege und dann mit unangeregtem O_2 zu $O_3 + O$ reagiere ist überflüssig kompliziert.

§ 5. Wie bei der H_2-Flamme plausibel gemacht, zerfällt das primär gebildete H_2O_2 unter Abspaltung von O-Atomen. Bei CO ist ein ähnliches Additionsprodukt noch nicht nachgewiesen, so dass wenigstens die Denkmöglichkeit bleibt, dass sich in Form von Dreierstössen $2\,CO$ und O_2 zusammenlagern zu einem Additionsprodukt, das ohne Abspaltung weiterer O-Atome in $2\,CO_2$ zerfällt. Wenn auch diese Auffassung unwahrscheinlich ist, so braucht immerhin die einfache Betrachtung des Reaktionsschemas nicht unbedingt zu O-Atomen zu führen.

§ 6. Seit langem stellt man sich vor, dass durch die kinetische Energie besonders schneller Moleküle, gewissermassen durch Lokaltemperatur, stark wärmeverbrauchende Reaktionen ermöglicht werden können. Reagiert ein Molekül H_2 (Gewicht $3{\cdot}3 \cdot 10^{-24}$ g) und ein Molekül O_2 zu H_2O_2, so entsteht eine Wärmetönung von der Grössenordnung $3 \cdot 10^{-20}$ cal. oder $1 \cdot 10^{-12}$ erg. Stossen diese Moleküle bei 1500° bei der Reaktion mit einer mittleren Geschwindigkeit von etwa 10^5 cm/sec. zusammen, so kann sich die kinetische Energie $\frac{mv^2}{2}$ auch in chemische Energie verwandeln (wie, ist eine andere Frage). Stossen die Moleküle senkrecht zusammen, so kann im günstigsten Falle die ganze kinetische Energie im Additionsprodukt gebremst werden, und es muss also $\frac{mv^2}{2}$ den Energieinhalt des Produktes erhöhen. Da die Masse der Moleküle rund 10^{-23} g ist, so wird diese Zusatzenergie 10^{-13} erg., also etwa von der Grössenordnung der chemischen Energie. Alle andern Richtungen der Stösse sind weniger wirksam, dafür hat aber ein nicht unbeträchtlicher Prozentsatz der Moleküle eine grössere als die mittlere Geschwindigkeit (3% haben eine 3 mal, 12% eine 2 mal die normale überschreitende Energie). Im grossen und ganzen können also jedenfalls die kinetischen Zusatzenergien von derselben Grössenordnung wie die chemischen werden und dem primären Additionsprodukt einen Energieinhalt verleihen, der wohl zu anderweitigen stark wärmebrauchenden Reaktionen, z. B. der O_2 Dissoziation ausreicht. Die Heranziehung dieses Vorganges ist auf H_2-Flammen nicht notwendig, aber vermutlich auch wirksam, bei trocknen Flammen und überhaupt immer, wenn man über den Elementarprozess nichts aussagen kann, hinlänglich.

§ 7. Elektronenstösse sind ohne weiteres als wirksam anzunehmen, wenn ein beschleunigendes Potential da ist, z. B. in elektrischen Flammenbögen, glühenden Nernststiften (O_3-Erzeugung nach Fischer)

usw. Ist in Flammen kein Feld da, so muss die Beschleunigung der fraglos in ihnen vorhandenen Elektronen auch thermischen Ursprungs sein, oder es muss irgendwie die Energieentfaltung des Elementarprozesses dafür aufkommen. Die thermische Agitation ist für sich nicht genügend. Damit ein Elektron (nach einem unbekannten Mechanismus) ein Molekül durch Stoss spalten kann, muss es eine gewisse Geschwindigkeit haben. Diese Geschwindigkeit pflegt man durch die Voltzahl auszudrücken, durch welche das Elektron beschleunigt werden muss, um diese Geschwindigkeit zu erhalten. Die zur Spaltung notwendigen Geschwindigkeiten oder äquivalenten Spannungen sind unbekannt. Sie müssen aber jedenfalls höher sein als die bekannten sogenannten Anregungsspannungen, d. h. diejenigen Spannungen, die ein Atomelektron von seiner Normalquantenbahn auf eine höhere bringen. Diese Anregungsspannungen sind bekannt[1]), die für Alkalimetalle sind etwa 3 V., für O_2, H_2, N_2 usw. 8—10 V. Die thermische Agitation kann einem Stosselektron nun eine Geschwindigkeit erteilen von etwa 0·14 V. Es muss nämlich sein

$$eV = \frac{mv^2}{2}.$$

Da die Masse des Elektrons $\frac{1}{3600} \cdot 3{\cdot}3 \cdot 10^{-24}$ g ist, so ist bei 300° seine Geschwindigkeit gegenüber der von H_2 von $1{\cdot}7 \cdot 10^5$ cm/sec. : $1{\cdot}10^7$, bei 1500°, also $2{\cdot}2 \cdot 10^7$ cm/sec. $\frac{e}{m}$ ist $1{\cdot}8 \cdot 10^7$ C. G. S., also

$$V = 1{\cdot}4 \cdot 10^7 \text{ C. G. S.} = 0{\cdot}14 \text{ V}.$$

100mal grössere Elektronengeschwindigkeiten machen V nur 10mal grösser.

Durch den Elementarprozess aber können grössere Geschwindigkeiten herbeigeführt werden, wenn man ihn sich so denkt, dass die gesamte dabei entstehende Wärme zur Beschleunigung eines Elektrons aufgewandt wird. Die gewonnene Geschwindigkeit kann man, wenn man die Wärmetönung des Elementarprozesses q in cal. ausdrückt, einfach mit $\frac{q}{23046}$ in Volt ausdrücken. Auch bei 100000 cal. kommt man erst auf 4—5 V., kann also erst Metalldämpfe anregen zum Leuchten in der Flamme (Rückfall der aus der Bahn gehobenen Atomelektronen in ihre Normalbahnen) aber nicht H_2, O_2 usw. Der Elementarprozess ist demnach zunächst nicht imstande, ein Elektron so zu beschleunigen,

[1]) Landolt-Börnstein, 5. Auflage, S. 895.

dass es O_2 anregt, geschweige denn dissoziiert. Ein zu langsames Elektron kann aber hierzu doch noch befähigt werden durch Zusammenstoss mit einem anderen leichter anzuregenden, z. B. Metallatom, und soviel Energie erhalten und beschleunigt werden, dass es zur O_2-Dissoziation befähigt wird[1]). Da in den diskutierten Flammen aber keine wesentlich leicht anregbaren Atome vorhanden sind, dürfte diese Summierung von Energie kaum in Frage kommen. Zudem ist zu dieser Kombination ein Zusammenstoss mehr erforderlich als bei der einfachen kinetischen Erklärung im vorigen Abschnitt und ihre Wahrscheinlichkeit um eine Stufe kleiner.

§ 8. Solange übrigens keine dieser Vorstellungen imstande ist, ein zu Voraussagen hinreichendes, genaues Bild zu liefern, was denn nun eigentlich bei dem Zusammenstoss passiert, sind sie nur insofern von Bedeutung, als alle darauf hinauslaufen, den Ursprung der O-Atome letzten Endes thermisch zu erklären. Denn ohne äusseres Feld wirken eben auch die Elektronen nur durch ihre auf thermischem Wege erlangte Geschwindigkeit. Mir scheint daher die Behauptung, die O-Atome oder das O_3 entständen durch Elektronenstoss und nicht thermisch, nicht richtig zu sein. Richtig ist vielmehr nur, dass sie nur kurzlebige Zwischenprodukte sind und sich nicht im thermischen Gleichgewicht befinden, was ich S. 2200, 2. Absatz meiner Arbeit ausführlich betont habe.

Diese Ausführungen lassen sich dahin zusammenfassen, dass in Flammen, ob H-haltig oder nicht, zunächst nicht Ozon auftritt, sondern O-Atome. Die Bildung dieser O-Atome kann durch eine der auf die Primäraddition der Moleküle folgenden Teilreaktionen stattfinden, wie von mir bei H-haltigen Flammen nachgewiesen ist, oder durch den Zuschuss, den die Translationsenergie zur chemischen Energie geben kann. Eine Elektronenwirkung kommt ohne äusseres beschleunigendes elektrisches Feld lediglich durch thermische Beschleunigung für elektronegative Gase so gut wie gar nicht in Betracht. Ob diese O-Atome im weiteren Verlauf zu O_3 zusammentreten oder mit O_2 reagieren, hängt von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab, ist also eine sekundäre Frage.

[1]) Siehe Haber und Zisch, Zeitschr. f. Physik **9**, 302 (1922) und besonders J. Franck, Zeitschr. f. Physik **9**, 259 (1922), Hr. Franck demonstriert dies geradezu (S. 264), indem er sagt, H_2 könne durch Licht mit unzureichend grossen Lichtquanten dissoziiert werden, wenn man ein Gas beimischte, das derartiges Licht absorbierte.

Die revidierte Troutonsche Regel der Verdampfungswärmen und die Quantentheorie.

Von

Alfred Byk.

(Mit 3 Figuren im Text.

(Eingegangen am 12. 4. 24.)

W. Nernst[1]) hat die Frage aufgeworfen, ob angesichts der beobachteten Abweichungen zwischen Theorie und Versuch das van der Waalssche Theorem der übereinstimmenden Zustände aufgegeben werden müsse oder ob es möglich sei, sich von ihm durch eine Abänderung oder Fortbildung Rechenschaft zu geben. Er beantwortet sie dahin, dass angesichts der unleugbaren Erfolge der Theorie und des weiten Erscheinungsgebietes, das sie zu beherrschen beansprucht, es eine im höchsten Masse dankbare Aufgabe sein würde, den Abweichungen nachzugehen und sorgfältig zu prüfen, nach welchen Seiten hin eine Umgestaltung oder Erweiterung unerlässlich sei.

Ich habe in zwei vorangehenden Arbeiten[2]) zeigen können, dass eine Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zustände sich aus der Quantentheorie ergibt, da diese mit dem dem van der Waalsschen Theorem zugrunde liegenden Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit nur in einem Grenzfalle verträglich ist. Vor allem liess sich so aus einem verallgemeinerten „Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände" die empirische Sonderstellung der tief siedenden Substanzen gegenüber dem Theorem herleiten.

---

[1]) Vgl. Lehrbuch der theoretischen Chemie, 7. Aufl., 1913, S. 241.

[2]) Ann. d. Physik [4] **66**, 157 (1921); [4] **69**, 161 (1922). Diese beiden Arbeiten sind im folgenden mit Mitt. I und Mitt. II zitiert.

Das Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit, das als Grenzgesetz dem Quantentheorem zugrunde liegt, bietet infolge seiner Durchsichtigkeit und Allgemeinheit eine ausserordentlich viel sicherere Grundlage für die Kinetik und Thermodynamik der Gase und Flüssigkeiten als irgendeine spezielle molekulartheoretische Vorstellung. Aber um zu einer expliziten Form der universellen, charakteristischen thermodynamischen Funktion des Quantentheorems, der reduzierten freien Energie[1]) $f(\varphi, \vartheta, w)$, zu kommen, lassen sich bestimmte Angaben über den molekularen Mechanismus nicht vermeiden. Man wird gut tun, zunächst solche aus f abgeleitete thermodynamische Funktionen molekulartheoretisch zu deuten, bei denen diese Deutung verhältnismässig einfach ist. Dies gilt, wie schon früher bemerkt[2]), in erster Linie von derjenigen thermodynamischen Funktion, die die Troutonsche Regel der Verdampfungswärmen zum Ausdruck bringt. Dabei soll vor allem die Bedeutung des früher entwickelten Quantentheorems an einem besonderen, molekulartheoretisch durchgearbeiteten Einzelfall erläutert werden, ohne dass darum dem gewählten molekularen Bild ein endgültiger Charakter zuzuschreiben ist.

Sind U_{Fl} die innere Energie der Flüssigkeit pro Mol, U_D die des Dampfes, v_{Fl} und v_D die Volumina von Flüssigkeit und Dampf pro Mol, p_s der Siededruck, so ist die äussere Verdampfungswärme pro Mol:

$$\lambda = U_D - U_{Fl} + p_s(v_D - v_{Fl}) \tag{1}$$

und reduziert, wenn man die spezifische Energieeinheit[3]) $(k\vartheta_0)$ einführt[4])

$$\frac{\lambda}{N k\vartheta_0} = \frac{U_D}{N k\vartheta_0} - \frac{U_{Fl}}{N k\vartheta_0} + \frac{p_s\left(\frac{v_D}{N} - \frac{v_{Fl}}{N}\right)}{k\vartheta_0}$$

$$= u_D - u_{Fl} + \frac{\pi_s}{\varkappa}(\varphi_D - \varphi_{Fl}).$$

---

[1]) Vgl. Mitt. I, S. 167. φ und ϑ bezeichnen reduziertes, d. h. durch das kritische dividiertes Volumen bzw. reduzierte Kelvintemperatur, w das reduzierte Wirkungsquantum

$$\frac{h}{m_0^{1/2}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{1/3}(k\vartheta_0)^{1/2}}.$$

(h Planckesches Wirkungsquantum, m_0 Molekülmasse). Bezüglich der Bezeichnungen vgl. allgemein auch Mitt. I und II.

[2]) Vgl. Mitt. II, S. 191.

[3]) Vgl. Mitt. I, S. 164.

[4]) k ist die molekulare Gaskonstante, N die Anzahl wahrer Moleküle pro Mol, ϑ_0 die kritische Kelvintemperatur.

Die durch die absolute Siedetemperatur dividierte Verdampfungswärme, die sogenannte Troutonsche Zahl, wird dann

$$\frac{\lambda}{T_s} = \frac{\lambda}{\vartheta_0 \vartheta_s} = \frac{kN}{\vartheta_s}\left[(u_D - u_{Fl}) + \frac{\pi_s}{\varkappa}(\varphi_D - \varphi_{Fl})\right].$$

Dabei bezeichnen T_s die absolute Siedetemperatur, $\vartheta_s = \frac{T_s}{\vartheta_0}$ und $\pi_s = \frac{p_s}{\pi_0}$ die reduzierte Siedetemperatur und den reduzierten Siededruck[1]) (Atmosphärendruck), u_{Fl} bzw. u_D die reduzierten[2]) inneren Energien, φ_{Fl} bzw. φ_D die reduzierten Volumina von Flüssigkeit und Dampf,

$$\varkappa = \frac{R\vartheta_0}{\pi_0 \varphi_0} = \frac{kN\vartheta_0}{\pi_0 \varphi_0}$$

den kritischen Koeffizienten, π_0 den kritischen Druck, φ_0 das kritische Volumen eines Mols. Die Troutonsche Zahl ist für nicht zu niedrig siedende Flüssigkeiten erfahrungsgemäss entsprechend dem klassischen Theorem der übereinstimmenden Zustände eine Konstante mit dem Zahlenwert $20{\cdot}7 + 0{\cdot}8$[3]); für tief siedende Substanzen nimmt sie gesetzmässig mit abnehmendem Siedepunkt bzw. wachsendem reduzierten Wirkungsquantum ab[4]). Wir haben es in $\frac{\lambda}{T_s}$, soweit T_s als übereinstimmende Temperatur und ϑ_s invariant gleich 0·64 angesetzt werden kann[5]), mit einer reinen Funktion von w zu tun, die als solche für kleine w sich einem bestimmten Grenzwert nähert[6]). Die von der Atomzahl abhängigen Anteile der inneren Energie fallen hierbei weitgehend heraus[7]).

Zur Berechnung der Troutonschen Zahl sind eine ganz ausserordentliche Zahl von Formeln angegeben worden[8]). Eine Reihe davon, zum Teil molekulartheoretisch begründete, wie die auf der van der

[1]) Der reduzierte Dampfdruck bei beliebigen absoluten Dampfdrucken wurde früher mit $\pi_{koex.}$ bezeichnet. π_s spezialisiert diesen Ausdruck für den bestimmten absoluten Druck von 1 Atmosphäre.

[2]) Die zu reduzierenden Energien und Volumina beziehen sich auf ein Molekül, nicht auf ein Mol. (Vgl. Mitt. I, S. 164).

[3]) W. Kurbatow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 319 (1903); Chem. Zentralbl. **1903**, II, 324.

[4]) Vgl. Mitt. II, S. 190.

[5]) Vgl. R. Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **103**, 243 (1918).

[6]) Vgl. Mitt. I, S. 200.

[7]) Vgl. Mitt. II, S. 185, 188.

[8]) Eine Zusammenstellung der bis 1914 erschienenen Literatur siehe J. Kendall, Joun. Amer. Chem. Soc. **36**, 1620 (1914).

Waalsschen Zustandsgleichung beruhenden[1]), führen zum van der Waalsschen Theorem der übereinstimmenden Zustände, wobei dann aber die Sonderstellung der tiefen Temperaturen keinen Ausdruck findet. Andere wie die von W. Nernst aufgestellte Formel[2]) bieten zwar eine gute Darstellung für alle Substanzen, einschliesslich der tief siedenden; aber diese letztere ermangelt bisher der theoretischen Begründung[3]). Zu einer dritten Gruppe gehört eine von J. W. Cederberg[4]) angegebene Formel, die das Problem von der thermodynamischen, statt von der molekular-theoretischen Seite her anfasst. Cederberg hat darauf aufmerksam gemacht, dass infolge der Clausius-Clapeyronschen Gleichung die Troutonsche Zahl als Funktion von Druck- und Siedetemperatur dargestellt werden kann, sobald

$$(v_D - v_{Fl}) \quad \text{und} \quad \frac{dp_s}{dT}$$

durch irgendwelche empirische Formeln auf p_s und T zurückgeführt werden können. Dies ist mit Hilfe der van der Waalsschen Dampfdruckgleichung[5]) und der Nernstschen Dampfvolumgleichung[6])

$$p_s(v_D - v_{Fl}) = RT_s\left(1 - \frac{p_s}{\pi_0}\right) \qquad (2$$

möglich, wobei die Siedetemperatur definitionsgemäss dem festen Druck von 1 Atm. entspricht. So kommt Cederberg zu einer Darstellung der Troutonschen Zahl mit Hilfe der Siedetemperatur, des kritischen Druckes und der kritischen Temperatur. Die Formel stellt in der Tat die Werte der Troutonschen Zahl sehr befriedigend dar. Aber sie besagt nicht mehr, als dass die beiden genannten empirischen Beziehungen, aus denen die Formel von Cederberg nur unter Benutzung der beiden Hauptsätze der Thermodynamik abgeleitet wird, mit entsprechender Genauigkeit

[1]) Vgl. unten S. 296.

[2]) W. Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 294. Die Darstellung von $\frac{\lambda}{T_s}$ als Funktion von T_s ist die von Nernst vorgenommene Revision der Troutonschen Regel. Im Anschluss hieran hat de Forcrand [Compt. rend. **156**, 1439 (1913)] eine weitere Formel angegeben.

[3]) Wegen einer wenigstens teilweise durch quantentheoretische Vorstellungen gerechtfertigten, neuerdings von F. Simon [Zeitschr. f. Physik **16**, 198 (1923)] aufgestellten Formel für die Troutonsche Zahl, vgl. unten S. 315.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 498 (1911).

[5]) Vgl. Mitt. I, S. 180, Gleichung (30).

[6]) W. Nernst, Nachrichten d. K. Gesellsch. d. Wissenschaften zu Göttingen, Math.-Physikal. Kl. **1906**, S. 14, Gl. (19a); $R = kN$ ist die molare Gaskonstante.

gelten. Eine theoretische Einsicht in die Gesetze der Verdampfungswärme, insbesondere ihre molekurtheoretischen Unterlagen, über dasjenige hinaus, was die genannten beiden empirischen Beziehungen und die beiden Hauptsätze der Thermodynamik sagen, wird dadurch nicht vermittelt.

Von den Molekulartheorien des fluiden Zustandes ist wohl die van der Waalssche die am besten durchgearbeitete. Um den ihr entsprechenden Wert der Troutonschen Zahl zu finden, der, soweit die Siedepunkte übereinstimmende Temperaturen sind, eine Konstante sein muss, da die van der Waalssche spezielle Zustandsgleichung dem klassischen Theorem der übereinstimmenden Zustände gehorcht[1]), kann man das Glied $\frac{a}{v^2}$ der unreduzierten van der Waalsschen Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

kinetisch als Molekulardruck deuten[2]). Dann erhält man gemäss Gleichung (1) für die unreduzierte äussere Verdampfungswärme

$$\lambda = a\left(\frac{1}{v_{Fl}} - \frac{1}{v_D}\right) + p_s(v_D - v_{Fl})$$

oder da bei van der Waals[3]) $a = \frac{9}{8} R\vartheta_0\varphi_0$ ist,

$$\lambda = \frac{9}{8} R\vartheta_0\varphi_0\left(\frac{1}{v_{Fl}} - \frac{1}{v_D}\right) + p_s(v_D - v_{Fl})$$

---

[1]) Vgl. J. P. Kuenen, Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten. (Sammlung: Die Wissenschaft, Heft XX, Braunschweig 1907, S. 154).

[2]) W. Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 238. Thermodynamisch lässt sich dieser Ansatz im Anschluss an Gleichung 1 folgendermassen begründen. Nach van der Waals ist (F ist die unreduzierte freie Energie pro Mol):

$$p = -\frac{a}{v^2} + \frac{RT}{v - b} = -\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T$$

woraus:

$$F = -\frac{a}{v} - RT\log(v - b) + \overline{\Phi}(T)$$

[$\overline{\Phi}(T)$ ist eine willkürliche Funktion von T] und

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -\frac{a}{v} + \overline{\Phi}(T) - T\frac{d\overline{\Phi}}{dT};$$

somit:

$$U_D - U_{Fl} = a\left(\frac{1}{v_{Fl}} - \frac{1}{v_D}\right).$$

[3]) Vgl. W. Nernst, a. a. O., S. 221.

bzw. für die Troutonsche Zahl

$$\frac{\lambda}{T_s} = \frac{9}{8}\frac{R}{\vartheta_s}\left(\frac{1}{\varphi_{Fl}} - \frac{1}{\varphi_D}\right) + \frac{R}{\varkappa}\frac{\pi_s}{\vartheta_s}(\varphi_D - \varphi_{Fl}) \qquad (3)$$

oder, wenn man beim Siedepunkte φ_{Fl} gegen φ_D vernachlässigt und auf den Dampf die Gesetze der idealen Gase anwendet[1])

$$\frac{\lambda}{T_s} = R\left(\frac{9}{8}\frac{1}{\vartheta_s\varphi_{Fl}} + 1\right).$$

Für die durchschnittliche reduzierte Siedetemperatur $\vartheta = 0{\cdot}64$ ist nach van der Waals $\varphi_{Fl} = 0{\cdot}447$[2]) und somit $\frac{\lambda}{T_s} = 9{\cdot}8$. Da der Normalwert der Troutonschen Zahl für hochsiedende Substanzen 20·7 ist, so ergibt sich diese Konstante um mehr als das Doppelte zu klein. Man kann den Unterschied zunächst dadurch verringern, dass man bemerkt, dass φ_{Fl} in Wahrheit nicht 0·447, sondern etwa 0·376 beträgt[3]), wodurch man $\frac{\lambda}{T_s} = 11{\cdot}3$ erhält. Mit Einsetzung dieses empirischen Wertes für φ_{Fl} verliert dann die Formel (3) ihre unmittelbare Begründung in der speziellen Zustandsgleichung von van der Waals. Sie ist trotzdem so vielfach zur Berechnung individueller Verdampfungswärmen benutzt worden, indem man für φ_{Fl} die individuellen empirischen Werte einsetzte, wobei man statt des Paares ϑ_0, φ_0 auch die beiden anderen Paare ϑ_0, π_0 oder φ_0, π_0 der kritischen Konstanten einführen kann[4]). Aber wenn auch die berechnete Troutonsche Zahl so etwas gegenüber dem angegebenen Werte von 9·8 wächst, so bleibt sie doch nach wie vor für die normalen Substanzen viel zu klein[5]). Bei dem Ansatz (3) ist also entweder die Energie der Flüssigkeit zu hoch oder die des Dampfes zu niedrig veranschlagt worden. Nun lehrt die Erfahrung, dass die Troutonschen Zahlen

---

[1]) W. Nernst, a. a. O., S. 238.

[2]) A. Batschinski, Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 743 (1902).

[3]) R. Lorenz, a. a. O.

[4]) Berechnungen mit dem Konstantenpaare ϑ_0, π_0 siehe Nernst, a. a. O., S. 238.

[5]) Die experimentellen Troutonschen Zahlen der Substanzen mit niedrigem Siedepunkt bleiben über oder merklich auf dem Werte von 11·3 mit Ausnahme desjenigen von *He* (5·2). Bei *He* ist infolge des abnorm niedrigen kritischen Druckes (2·26 Atm.)

$$\vartheta_s = \frac{4{\cdot}22}{5{\cdot}20} = 0{\cdot}812.$$

abnorm hoch. Da sich die Verdampfungswärme bei Annäherung an die kritische Temperatur der Null nähert, so dürfte die experimentelle Troutonsche Zahl für $\vartheta = 0{\cdot}64$ grösser sein als 5·2.

für grosse reduzierte Wirkungsquanten bei deren Anwachsen stark abnehmen[1]). Dies führt zu der Vermutung, dass eine dem quantentheoretisch erweiterten Theorem der übereinstimmenden Zustände folgende Quantenenergie ins Spiel kommt. Dabei bestehen vier verschiedene Möglichkeiten, je nachdem die Quantenenergie in der Flüssigkeit oder im Dampf ihren Sitz hat und je nachdem für sie die Ansätze der I. oder der II. Planckschen Quantentheorie gelten.

Wir waren in Mitt. I von der II. Planckschen Theorie ausgegangen, da wir bei beliebigen, nicht nur sehr kleinen Werten des reduzierten Wirkungsquantums für die verschiedenen Substanzen mechanisch ähnliche Phasenbahnen als möglich angenommen hatten[2]), was im allgemeinen nur bei stetiger Erfüllung des Phasenraumes durch die Phasenbahnen möglich ist. Bei Annahme der I. Planckschen Theorie, in welcher die Phasenbahnen auf die Grenzen der Elementargebiete des Phasenraumes beschränkt sind, wird es in der Regel keine mechanisch ähnlichen Phasenbahnen für verschiedene Substanzen mehr geben. Dagegen werden sich auch hier die Phasenbahnen für kleine reduzierte Wirkungsquanten immer mehr dem Zustande mechanischer Ähnlichkeit nähern und damit wieder das klassische van der Waalssche Theorem der übereinstimmenden Zustände zum Grenzgesetz für kleine reduzierte Wirkungsquanten machen[3]).

Nachdem die spezielle Zustandsgleichung von van der Waals wie in anderen Beziehungen so auch hier zur quantitativen Darstellung der Erscheinungen versagt hat, besitzen wir zunächst keinen Ausdruck für den durch die Attraktionskräfte der Moleküle neben der anzunehmenden Quantenenergie bedingten Anteil der Verdampfungswärme. Man könnte daran denken, die Zustandsgleichungen von D. Berthelot[4]) oder A. Wohl[5]), die sich quantitativ besser bewährt haben als die van der Waalssche, heranzuziehen. Aber auch diese sind, gerade weil sie das klassische Theorem der übereinstimmenden Zustände erfüllen, als vollständige Zustandsgleichungen für das ganze, bei der Verdampfungswärme in Betracht kommende Gebiet nicht anzusehen. Zusammen mit dem Maxwellschen Kriterium[6]) bestimmen nämlich derartige Gleichungen

[1]) Vgl. oben S. 293.
[2]) Vgl. Mitt. I, S. 163.
[3]) Vgl. Mitt. I, S. 168.
[4]) Sur les Thermomètres à gaz., Paris 1903, Gauthier Villars, S. 46.
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 1 (1914).
[6]) Vgl. Mitt. I, S. 178.

$$\varphi_D,\ \varphi_{Fl},\ \frac{d\pi_s}{d\vartheta},$$

da dann in den Beziehungen[1])

$$\Phi(\vartheta,\ \pi_s,\ w) = 0;$$
$$\Phi_2(\varphi_D,\ \vartheta,\ w) = 0;$$
$$\Phi_3(\varphi_{Fl},\ \vartheta,\ w) = 0$$

w als Argument herausfällt, als universelle Funktionen von ϑ allein. Das Gleiche gilt demnach auch für[2])

$$\frac{\lambda}{T_s} = \frac{R}{\varkappa}(\varphi_D - \varphi_{Fl})\frac{d\pi_s}{d\vartheta},$$

da $\varkappa$ bei Berthelot wie bei Wohl konstant $\left(\frac{32}{9}\right.$ bzw. $\left.\frac{15}{4}\right)$ gesetzt wird. Zu einer Abhängigkeit der Troutonschen Zahl vom reduzierten Wirkungsquantum bzw. der absoluten Siedetemperatur können demnach die genannten beiden Zustandsgleichungen nicht führen.

Unter diesen Umständen erscheint es am einfachsten, für den durch die Attraktionskräfte der Moleküle (und durch die äussere Arbeit) bedingten Anteil der Troutonschen Zahl den Bakkerschen Ausdruck (3) beizubehalten und ihn durch einen Quantenanteil zu ergänzen. Wir werden die Quantenenergie überwiegend in den Dampf verlegen müssen, da sie nur so die erforderliche Vergrösserung der Troutonschen Zahl gegenüber dem Bakkerschen Werte bedingen kann.

Es kann sich bei der Quantenenergie im Dampfe um eine solche der Translation, Rotation oder Oszillation handeln. Eine Quantenenergie der Translation erscheint ausgeschlossen, weil mit ihr eine Abweichung von der Zustandsgleichung der Gase verbunden sein sollte[3]), und zwar eine Vergrösserung des Druckes bzw. des Molvolumens um das Mehrfache, da der durch die Quantenenergie zu erklärende Anteil der Troutonschen Zahl $\frac{\lambda}{T_s}$ ein Mehrfaches von $\frac{3}{2}R$ beträgt. Ein Quanteneffekt von Schwingungen kommt auch nicht in Betracht, da die Theorie auch die einatomigen Moleküle mit umfassen soll, bei denen von einer Schwingung, solange wir nicht etwa auf subatomare, in den verschiedenen Molekülen bzw. Atomen sicher nicht in einfachen Be-

[1]) Vgl. Mitt. I, Gl. 28 (S. 179), Gl. 41 (S. 191), Gl. 42 (S. 191).
[2]) Vgl. Mitt. II, Gl. 41, S. 188.
[3]) Vgl. W. H. Keesom, Physik. Zeitschr. **14**, 668 (1913).

ziehungen stehende Verhältnisse eingehen wollen, nicht die Rede sein kann. Es bleiben also nur die Rotationen[1]). Auch diese erscheinen zunächst in starkem Masse durch die Atomzahl bedingt und daher von unserem Standpunkte aus ungeeignet. Fallen ja doch die durch die Rotationen bedingten Anteile der spezifischen Wärmen bei den einatomigen Gasen im Gegensatz zu den mehratomigen ganz weg und unterscheiden sich auch bei den zweiatomigen einerseits, den mehr als zweiatomigen andererseits in charakteristischer Weise. Aber dieser Unterschied besteht für die ein- und zweiatomigen Moleküle nur bezüglich zweier der drei Rotationsfreiheitsgrade, nämlich der Rotationen senkrecht zur Symmetrieachse. Diese machen sich allerdings bei den zweiatomigen Gasen, im Gegensatz zu den einatomigen, in der spezifischen Wärme bemerklich. Aber der dritte Rotationsfreiheitsgrad, derjenige um die Symmetrieachse, verhält sich bei den zweiatomigen gerade wie bei den einatomigen Gasen; er liefert in keinem der beiden Fälle einen Beitrag zur spezifischen Wärme. Man hat das meistens so gedeutet, dass das Trägheitsmoment um die Symmetrieachse etwa einer H_2-Molekel zu klein sei, um sich bei gewöhnlicher Temperatur nach den Gesetzen der Quantentheorie in der spezifischen Wärme bemerklich zu machen; das sollte erst bei sehr hoher Temperatur eintreten. Aber man kann einen solchen Anstieg der spezifischen Wärme zweiatomiger Moleküle über den Wert $\frac{5}{2}R$, der den drei Freiheitsgraden der Translation und zwei Rotationsfreiheitsgraden entspricht, auch durch Schwingungen der Atomkerne gegeneinander erklären[2]), und es steht nichts im Wege, auch bei drei- oder mehratomigen Molekülen den Überschuss der spezifischen Wärme über $\frac{5}{2}R$ ebenfalls durch Schwingungen zu deuten. Dann wird also die Rotationsenergie um die Symmetrieachse sich insofern unabhängig von der Atomzahl verhalten, als sie, sofern sie überhaupt vorhanden ist, so wenig bei den mehratomigen wie bei den einatomigen Gasen einen Temperaturkoeffizienten besitzt. Wollen wir sie daher zur Erklärung der Verdampfungswärmen heranziehen, so müssen wir annehmen, dass sie weder mit den übrigen Freiheitsgraden der Moleküle, noch mit der das

[1]) Die Anwendung der Quantentheorie auf die Rotationen der Moleküle ist zuerst von W. Nernst [Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 270 (1911)] in Betracht gezogen worden. Bezüglich der neueren Entwicklung vgl. die systematische Zusammenstellung der entwickelten Theorien bei F. Reiche, Ann. d. Physik (4) **58**, 658 (1919).

[2]) Vgl. G. Laski, Physik. Zeitschr. **20**, 269, 550 (1919).

Gas umgebenden Wärmestrahlung in Energieaustausch steht, d. h. also eine Nullpunktsenergie darstellt[1]).

Bei solchen drei- und mehratomigen Molekülen, bei denen etwa keine Symmetrieachse vorhanden ist, z. B. nach H. Rubens und G. Hettner[2]) bei den Molekülen des Wasserdampfes, wird an Stelle der Symmetrieachsen eine der Hauptträgheitsachsen treten. Im Falle des Wasserdampfes handelt es sich dabei wahrscheinlich um die Achse des mittleren Trägheitsmomentes, da die Rotation um diese sich bei der Behandlung der Rotationsspektren gemäss der I. Planckschen Strahlungstheorie nach Hettner[3]) im Gegensatz zu denen um die beiden anderen Hauptträgheitsachsen in den Absorptionsspektren nicht bemerklich macht, also in der Tat nicht in Energieaustausch mit der Strahlung steht.

Wenn auch die zur Erklärung der Verdampfungswärme anzunehmende Rotationsenergie sich mit den übrigen Freiheitsgraden nicht ins Gleichgewicht stellt, so können trotzdem für die Verteilung der zugehörigen Energie pro Grammol auf die einzelnen Moleküle die Gesetze der Quantenstatistik gelten, so dass wir dieser Energie eine bestimmte, von der Körper- und Strahlungstemperatur unabhängige Temperatur zuzuschreiben haben. Die Art der Energieverteilung hängt von der Zahl der Freiheitsgrade sowie davon ab, ob wir die I. oder die II. Plancksche Quantentheorie[4]) benutzen. Wir haben es wegen der thermodynamischen Isolierung unserer Rotation von den übrigen Freiheitsgraden hier mit einem einzigen Freiheitsgrade zu tun, haben also eine derjenigen Theorien der Rotationswärme anzuwenden, die ursprünglich nur als vorläufige entwickelt worden sind und die man, weil man ihnen keine physikalische Bedeutung zuschrieb, hat fallen lassen, als die Methoden zur Quantelung von mehreren Freiheitsgraden ausgebildet worden waren. Wir haben uns so zwischen den Theorien mit einem Freiheitsgrad für diejenige von P. Ehrenfest[5]) oder diejenige von E. Holm[6]) zu entscheiden, je nachdem wir die I. oder die II. Plancksche Theorie benutzen.

---

[1]) Bezüglich einer Nullpunktsenergie der Rotation vgl. auch F. Zwicky, Physik. Zeitschr. **22**, 450 (1921).

[2]) Ber. d. d. physik. Ges. **18**, 166 (1916) und G. Hettner, Ann. d. Physik (4) **55**, 547 (1918).

[3]) A. a. O., S. 559.

[4]) Vgl. F. Reiche, Ann. d. Physik (4) **58**, 658 (1919).

[5]) Ber. d. d. physik. Ges. **15**. 451 (1913).

[6]) Ann. d. Physik (4) **42**, 1311 (1913).

Ehrenfest setzt ebenso wie Bohr den zu dem Drehungswinkel als Lagenkoordinate gehörigen Impuls bei den erlaubten Bewegungen des Moleküls gleich $\frac{nh}{2\pi}$, wobei n eine ganze Zahl ist, und fragt nach der Verteilung der Energie auf die verschiedenen n-Werte. Ist L das Trägheitsmoment des Moleküls, so wird dann die Rotationsenergie eines Moleküls von der Quantenzahl n

$$\varepsilon_n = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 L} \tag{4}$$

und die gesamte Rotationsenergie von 1 Grammol

$$E = N \frac{\sum_0^\infty \varepsilon_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}, \tag{5}$$

wobei T die bei uns für die einzelne Substanz feste Temperatur der Rotation um die Symmetrieachse ist. Setzt man

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 L k T}, \tag{6}$$

so läßt sich, wie man sich leicht durch Einsetzen überzeugt, (5) auf die Form bringen[1]):

$$E = -RT\sigma \frac{d \log Q'(\sigma)}{d\sigma}, \tag{7}$$

wobei

$$Q'(\sigma) = 1 + e^{-\sigma} + e^{-4\sigma} + e^{-9\sigma} + \cdots e^{-n^2\sigma} + \cdots$$

L als eine von φ und ϑ unabhängige Größe von der Dimension ML^2 wird nach unserem Quantentheorem die Form haben[2])

$$\chi(w) \cdot m_0 \left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{2/3}$$

oder, wenn wir als einfachste Annahme $\chi(w) = \text{const.} = \gamma'$ setzen, die Form

$$L = \gamma' m_0 \left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{2/3}. \tag{8}$$

Die feste Quantentemperatur T setzen wir ebenso

$$T = \psi(w) \cdot \vartheta_0 = \vartheta_1 \vartheta_0 \quad (\vartheta_1 = \text{const.}). \tag{9}$$

[1]) Vgl. auch F. Reiche, Ann. d. Physik (4) **58**, 670 (1919), Gleichung (28).
[2]) Vgl. Mitt. I, S. 170.

Dann wird, da laut Definition [1])

$$w = \frac{h}{m_0^{1/2}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{1/3}(k\vartheta_0)^{1/2}}$$

ist,

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2\gamma' m_0\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{2/3}k\vartheta_1\vartheta_0} = \frac{w^2}{8\pi^2\gamma'\vartheta_1}.$$

Führt man

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{2\pi}\frac{1}{\sqrt{2\gamma'\vartheta_1\sigma}} = q'\frac{1}{\sqrt{\sigma}},$$

wobei

$$q' = \frac{1}{2\pi}\frac{1}{\sqrt{2\gamma'\vartheta_1}}, \tag{10}$$

in (7) als Variable ein, so hat man als eventuellen Beitrag der Quantenenergie zur Troutonschen Zahl

$$\frac{E}{T_s} = \frac{R}{2}\frac{\vartheta_1}{\vartheta_s}\left(\frac{1}{q'w}\right)\frac{d\log Q'(q'^2w^2)}{d\left(\frac{1}{q'w}\right)}. \tag{11}$$

Wenn wir

$$\psi_1(q'w) = \frac{R}{2}\frac{1}{q'w}\frac{d\log Q'(q'^2w^2)}{d\left(\frac{1}{q'w}\right)}$$

als Funktion von $\frac{1}{q'w}$ graphisch darstellen, so wird sich, da ϑ_s nahezu konstant gleich 0·64 ist [2]), ψ_1, als Funktion von $\frac{1}{q'w}$ betrachtet, von $\frac{E}{T_s}$, als Funktion von $\frac{1}{w}$ betrachtet [3]), nur durch eine Änderung des Abszissen- und des Ordinatenmassstabes unterscheiden; das Vorzeichen von

$$\frac{d\left(\frac{E}{T_s}\right)}{d\left(\frac{1}{w}\right)}$$

[1]) Vgl. Mitt. I, Gleichung (13), S. 166.

[2]) Vgl. oben S. 293.

[3]) $\frac{1}{w}$ ist das von uns regelmässig zur Darstellung der Quanteneffekte an Flüssigkeiten und Gasen benutzte Argument.

wird also jedenfalls mit demjenigen von

$$\frac{d\psi_1(q'w)}{d\left(\frac{1}{q'w}\right)}$$

übereinstimmen.

In Fig. 1 (Kurve I) sind die Werte von ψ_1 in Funktion von $\frac{1}{q'w}$ aufgetragen. Sie steigen, wie man sieht, von 0 bei $\frac{1}{q'w} = 0$ bis zu dem Grenzwert $0{\cdot}5 \cdot R$ bei $\frac{1}{q'w} = \infty$. Dem entspricht in der Tat das

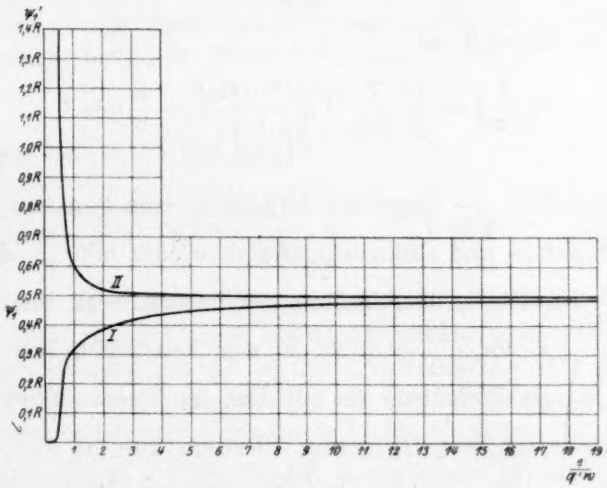


Fig. 1.

Verhalten des Überschusses der beobachteten Troutonschen Zahl $\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_{\text{gef.}}$ über den van der Waals-Bakkerschen Wert $\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_W$ der Gleichung (3). In der Tabelle (Kolumne 3) sind die Werte dieser Überschüsse $\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_{\text{gef.}} - \left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_W = \Delta_{\text{I}}$ in der Reihenfolge der wachsenden $\frac{1}{w}$ geordnet. Δ_{I} wächst mit $\frac{1}{w}$ und strebt für grosse $\frac{1}{w}$ einem Grenzwert zu. Die Theorie von Ehrenfest erscheint also zunächst qualitativ zur Darstellung dieses Überschusses brauchbar.

Die Formeln von Holm[1]) für die Rotationswärme, der einen

[1]) A. a. O. S. 1317.

Freiheitsgrad nach der II. Planckschen Theorie behandelt, liefern für die Energie pro Mol:

$$E' = - RT\sigma \frac{d\log P'(\sigma)}{d\sigma} + \frac{1}{3} RT\sigma,$$

wobei

$$P'(\sigma) = \sum_{1}^{\sigma} e^{-(n^2-n)\sigma}$$

bzw.

$$\frac{E'}{T_s} = \frac{R}{2} \frac{\vartheta_1}{\vartheta_s} \left(\frac{1}{q'w}\right) \frac{d\log P'(q'^2w^2)}{d\left(\frac{1}{q'w}\right)} + \frac{R}{3} \frac{\vartheta_1}{\vartheta_s} q'^2w^2.$$

In Fig. 1 (Kurve II) ist

$$\psi_1'\left(\frac{1}{q'w}\right) = \frac{R}{2} \frac{1}{q'w} \frac{d\log P'(q'^2w^2)}{d\left(\frac{1}{q'w}\right)} + \frac{R}{3} q'^2w^2$$

als Funktion von $\frac{1}{q'w}$ graphisch dargestellt, eine Funktion, die bis auf den Abszissen- und Ordinatenmassstab wieder mit $\frac{E'}{T_s}$, als Funktion von $\frac{1}{w}$ betrachtet, übereinstimmt. Wie man sieht, sinkt ψ_1' von dem Werte $+\infty$ für $\frac{1}{q'w} = 0$ bis zu dem konstanten Werte $\frac{1}{2} \cdot R$ für $\frac{1}{q'w} = \infty$, ein Verhalten, das mit dem empirischen Gang von Δ_1 nicht vereinbar ist. Die Holmsche Theorie kommt also für uns nicht in Betracht. Wir haben demgemäss die Quantenenergie im Dampfe nach (7) einzuführen.

Die für den Dampf angenommene Quantenenergie darf, wenn sie zur Erklärung des Ganges und der Zahlenwerte der Troutonschen Zahl in dem ausgeführten Sinne dienen soll, in der Flüssigkeit, wenn überhaupt, so doch jedenfalls nur in einem wesentlich geringeren Betrage vorhanden sein. Durch die in der Flüssigkeit ausserordentlich viel häufigeren Zusammenstösse zwischen den Molekülen wird hier die Aufrechterhaltung einer von der Körpertemperatur unabhängigen Temperatur des dritten Rotationsfreiheitsgrades sehr erschwert werden. Wenn hier bereits der vollständige Ausgleich zwischen der Temperatur der Rotation um die Symmetrieachse und der Körpertemperatur stattgefunden hat, so hätten wir, streng genommen, die Rotation als eine solche mit drei Freiheitsgraden um einen festen Punkt zu behandeln. Doch sind die für Gase bei weit voneinander entfernten Molekülen

ausgebildeten Theorien der Rotationswärme[1]) bei Flüssigkeiten nicht streng anwendbar, da die starke Annäherung der Moleküle die Erscheinungen in ähnlicher Weise komplizieren wird, wie der Übergang von den weit voneinander entfernten Planck-Einsteinschen monochromatischen Oszillatoren zu dem Debyeschen Schwingungsspektrum fester Körper[2]). Nun handelt es sich bei der hier betrachteten Quantenenergie in der Flüssigkeit im Verhältnis zu der des Dampfes lediglich um eine Korrektion[3]). Wir begnügen uns[4]) deshalb für die Flüssigkeit mit der Theorie von Ehrenfest, wobei der der Rotation um die Symmetrieachse entsprechende Energieanteil aus (7) erhalten wird, wenn wir $T = T_s$ setzen. Der von der Quantenenergie herrührende Anteil der Troutonschen Zahl wird somit schliesslich unter Berücksichtigung der Quantenenergie der Flüssigkeit, wenn wir noch

$$q'_s = \frac{1}{2\pi}\,\frac{1}{\sqrt{2\gamma'\vartheta_s}}$$

einführen,

$$\frac{E}{T_s} = \frac{R}{2}\,\frac{\vartheta_1}{\vartheta_s}\cdot\frac{1}{q'w}\,\frac{d\log Q'(q'^2w^2)}{d\left(\frac{1}{q'w}\right)} - \frac{R}{2}\,\frac{1}{q'_s w}\,\frac{d\log Q'(q'^2_s w^2)}{d\left(\frac{1}{q'_s w}\right)}. \qquad (12)$$

Dafür, dass in den Flüssigkeitsmolekülen, und zwar auch in den einatomigen, in der Tat eine mit der Temperatur veränderliche Quantenenergie vorhanden ist, spricht ihre spezifische Wärme[5]), die sich durch eine Debyesche Quantenfunktion mit einer mit steigender Temperatur zunehmenden Grenzfrequenz darstellen lässt, und zwar ist nach Eucken diese Darstellung wieder nur mit Hilfe der I. Planckschen Quantentheorie möglich, zu deren Anwendung hier der empirische Verlauf der Troutonschen Zahl geführt hat. Beschränken wir uns nicht auf den normalen Siedepunkt, so wird, je mehr wir uns der kritischen Temperatur nähern, die Dampfdichte wachsen und damit auch im Dampf

[1]) Vgl. P. Epstein, Physik. Zeitschr. **20**, 289 (1919), wo auch die frühere Literatur zitiert ist.

[2]) Vgl. A. Einstein, Ann. d. Physik (4) **35**, 679 (1911); Debye, Ann. d. Physik (4) **39**, 790 (1912).

[3]) Vgl. in der Tabelle die Werte von $\psi_1(q'w)_{\text{gef.}}$ (Kolumne 11) und $\chi_1(q'_s w)$ (Kolumne 6); $\frac{\vartheta_1\psi_1(q'w)}{\vartheta_s\chi_1(q'_s w)}$ gibt das Verhältnis der hier betrachteten Quantenenergie im Dampf zu derjenigen in der Flüssigkeit, wobei $\frac{\vartheta_1}{\vartheta_s}$ ungefähr $\frac{8{\cdot}33}{0{\cdot}64}$ ist.

[4]) Bezüglich der Berücksichtigung der inneren Energie der Flüssigkeit bei denenigen Substanzen, bei denen sie genauer bekannt ist, vgl. unten S. 312.

[5]) A. Eucken, Berichte der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **18**, 26 (1916).

ein allmählicher Ausgleich der Körpertemperatur mit derjenigen der Rotation um die ausgezeichnete Rotationsachse des Moleküls eintreten, während sich in der Flüssigkeit gleichzeitig bei Verminderung ihrer Dichte diese beiden Temperaturen mehr und mehr voneinander differenzieren werden. Beim kritischen Punkte selbst, wo Flüssigkeit und Dampf miteinander identisch, der positive und negative Summand in (12), also einander absolut gleich werden, soweit man mit diesen Ausdrücken dann noch rechnen darf, verschwindet dann, wie es sein muss, die Verdampfungswärme.

Addieren wir den aus der I. Planckschen Theorie für einen Freiheitsgrad sich ergebenden Anteil der Troutonschen Zahl (12) zu dem durch die van der Waalsschen Attraktionskräfte und die äussere Arbeit bedingten (3), so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_{\text{ber.}} &= \frac{9}{8}\frac{R}{\vartheta_s}\left(\frac{1}{\varphi_{Fl}}-\frac{1}{\varphi_D}\right)+\frac{R}{\varkappa}\frac{\pi_s}{\vartheta_s}(\varphi_D-\varphi_{Fl})\\ &+\frac{R}{2}\frac{\vartheta_1}{\vartheta_s}\cdot\frac{1}{q'w}\cdot\frac{d\log Q'(q'^2w^2)}{d\left(\frac{1}{q'w}\right)}-\frac{R}{2}\frac{1}{q'_sw}\frac{d\log Q'(q'^2_sw^2)}{d\left(\frac{1}{q'_sw}\right)}.\end{aligned}\right\}\quad(13)$$

Wir bezeichnen die beiden letzten Summanden rechts mit

$$\frac{\vartheta_1}{\vartheta_s}\psi_1(q'w)-\chi_1(q'_sw),\qquad(14)$$

(vgl. S. 302). Die reduzierte Verdampfungswärme wird dann:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\frac{\lambda}{N}}{k\vartheta_0} &= \frac{9}{8}\left(\frac{1}{\varphi_{Fl}}-\frac{1}{\varphi_D}\right)+\frac{\pi_s}{\varkappa}(\varphi_D-\varphi_{Fl})\\ &+\frac{\vartheta_1}{2}\frac{1}{q'w}\frac{d\log Q'(q'^2w^2)}{d\left(\frac{1}{q'w}\right)}-\frac{\vartheta_s}{2}\frac{1}{q'_sw}\frac{d\log Q'(q'^2_sw^2)}{d\left(\frac{1}{q'_sw}\right)}.\end{aligned}\right\}\quad(15)$$

Diese soll nach dem Quanthentheorem der übereinstimmenden Zustände eine universelle Funktion von ϑ, φ, w darstellen[1]) oder, da das Zweiphasensystem des Sättigungszustandes nur einen Freiheitsgrad im Sinne der Gibbsschen Phasenregel des heterogenen Gleichgewichtes besitzt, von ϑ und w allein. Dabei soll nach dem gleichen Theorem, für kleine w, $\frac{\frac{\lambda}{N}}{k\vartheta_0}$ von w unabhängig werden[2]). Dass π_s[3]) und $\varkappa$[4]) dem

[1]) Vgl. Mitt. I, Gleichung (16), S. 170.
[2]) Mitt. I, S. 168.
[3]) Mitt. I, S. 180.
[4]) Mitt. I, S. 201.

Quantentheorem genügen, ist bereits früher gezeigt worden. Das Gleiche gilt von dem Ausdruck[1])

$$\frac{1}{\varphi_{Fl}} + \frac{1}{\varphi_D} \cdot \tag{16}$$

Nun ist die Nernstsche Dampfvolumengleichung [Gleichung (2), S. 294] in reduzierter Form

$$(\varphi_D - \varphi_{Fl}) = \varkappa \vartheta_s \left(\frac{1}{\pi_s} - 1\right), \tag{17}$$

so dass sich ausser (16) noch eine zweite Funktion von φ_D und φ_{Fl} durch Vermittlung von $\varkappa$ und π_s auf eine solche von ϑ_s und w zurückführen lässt[2]). Die Funktionen (16) und (17) genügen demnach, um auch φ_D und φ_{Fl} einzeln als universelle Funktionen von ϑ_s und w zu charakterisieren. ϑ_1 und q' sind laut Definition Konstanten; q'_s enthält laut Definition an Variablen nur ϑ_s.

Die reduzierte Verdampfungswärme besitzt also in der Tat nach (15) die Form einer universellen Funktion von ϑ_s und w. Auch wird diese Funktion, wie es sein soll, für grosse Werte von $\frac{1}{w}$ unabhängig von w. Denn das gilt für $\varkappa$[3]) und π_s[4]) und damit nach (17) auch für $\varphi_D - \varphi_{Fl}$. Da es ausserdem für $\frac{1}{\varphi_{Fl}} + \frac{1}{\varphi_D}$ statthaft[5]), so gilt es auch für φ_D und φ_{Fl} einzeln. Dass das dritte und vierte Glied auf der rechten Seite von (15) sich für $\frac{1}{w} = \infty$ einem von w unabhängigen Grenzwerte nähern, ist aus Fig. 1, Kurve 1, ersichtlich. Da in den meisten Fällen ϑ_s nahezu konstant 0·64 ist, so stellt sich praktisch die reduzierte Verdampfungswärme bzw. die Troutonsche Zahl nach (15) bzw. (13) als Funktion von w allein dar.

Wir wollen Formel (13) für diejenigen Substanzen prüfen, für die die erforderlichen Daten vorliegen. Soweit, wie meist, keine direkte Bestimmung von v_D vorhanden ist, werden wir es mittelst der Nernstschen Dampfvolumgleichung (2) auf v_{Fl}, T_s, π_0 (p_s ist konstant gleich einer Atmosphäre) zurückführen[6]).

---

[1]) Mitt. I, S. 191.

[2]) Vgl. Mitt. I, S. 195.

[3]) Vgl. Mitt. I, Fig. 4, S. 200.

[4]) Vgl. Mitt. I, Fig. 2, S. 181 und Gleichung (30), S. 180.

[5]) Vgl. Mitt. I, Fig. 3, S. 192 und Gleichung (43), S. 191.

[6]) Bezüglich der Anwendbarkeit von Gleichung (2) vgl. H. v. Siemens, Ann. d. Physik [4] **42**, 886 (1913) sowie Mitt. II, S. 190, Anmerkung 3.

In der Tabelle 1 sind, nach fallenden Werten von w geordnet, alle Substanzen[1]) (27) zusammengestellt, für die sich ϑ_0, φ_0, M (Molekulargewicht), T_s, v_{Fl}, $\lambda_{gef.}$ und v_D bzw. π_0 aus der Literatur ermitteln liessen[2]). Die Werte von ϑ_0, φ_0, π_0, M sind in Mitt. I, S. 176, Tabelle Ib, Kolumnen 1—4, diejenigen von T_s, v_{Fl}, v_D in Mitt. I, S. 184, Tabelle IIa, Kolumnen 1, 6, 11, endlich diejenigen von $\lambda_{gef.}$ in Mitt. II, S. 168, Tabelle I, Kolumne 9, enthalten. Kolumne 1 der Tabelle 1 zu vorliegender Arbeit gibt die experimentell gefundenen Werte der Troutonschen Zahl[3]) $\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_{gef.}$. In der Kolumne 2 dieser Tabelle sind die Werte von $\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_W$, berechnet nach (3), eingetragen. Kolumne 4 enthält die reziproken Werte des reduzierten Wirkungsquantums[4])

$$\frac{1}{w} = \frac{m_0^{1/2} \cdot \left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{1/3} \cdot (k\,\vartheta_0)^{1/2}}{h}.$$

Die 5. Kolumne zeigt unter $\frac{1}{R} \cdot \psi_1(q'w)_{ber.}$ die gemäss der Definition[5]) von $\psi_1(q'w)$ aus den zugehörigen w-Werten berechneten Werte dieser Funktion, die 6. die entsprechenden Werte von $\frac{1}{R}\chi_1(q'_s w)$.

Dabei ist gesetzt:

$$R = 1{\cdot}9866\,\frac{\text{cal.}}{\text{Grad}},\quad \vartheta_1 = 8{\cdot}332,\quad \gamma' = 1{\cdot}196 \cdot 10^{-5}.$$

Die 7. Kolumne gibt den Quantenanteil[6]) der Troutonschen Zahl

$$\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_Q = \frac{\vartheta_1}{\vartheta_s} \cdot \psi_1(q'w)_{ber.} - \chi_1(q'_s w);$$

die 8. die Troutonsche Zahl

$$\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_{ber.} = \left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_W + \left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_Q$$

wie sie sich insgesamt gemäss (13) berechnet.

---

[1]) Die Numerierung der Substanzen ist die gleiche wie in Mitt. I und Mitt. II.

[2]) Bezüglich des Ausschlusses von Substanzen, bei denen die Assoziation die Anwendung des Theorems der übereinstimmenden Zustände von vornherein unmöglich macht, vgl. Mitt. I, S. 177.

[3]) Vg. Mitt. II, S. 168—169, Tabelle I, Kolumne 10.

[4]) Vgl. Mitt. I, S. 174—176, Tabelle Ia und Ib, Kolumne 6.

[5]) Vgl. Gleichungen 13 und 14.

[6]) Vgl. Gleichungen 13 und 14.

Tabelle 1.

	$\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_{\text{gef.}}$ cal. Gr.	$\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_W$ cal. Gr.	Δ_I cal. Gr.	$\frac{1}{w}$	$\frac{1}{R}\psi_1 (q'w)_{\text{ber.}}$	$\frac{1}{R}\chi_1 (q'_s w)$	$\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_Q$ cal. Gr.	$\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_{\text{ber.}}$ cal. Gr.	$\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_N$ cal. Gr.	ϑ_s	$\frac{1}{R}\psi_1 (q'w)_{\text{gef.}}$
1. *He*	5·2	5·8	− 0·6	0·490	$2{\cdot}72 \cdot 10^{-227}$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-2350}$	$5{\cdot}5 \cdot 10^{-226}$	5·8	5·9	0·811	− 0·0294
2. H_2	10·7	9·9	+ 0·8	0·892	$5{\cdot}74 \cdot 10^{-67}$	$3{\cdot}59 \cdot 10^{-925}$	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-65}$	9·9	12·3	0·615	+ 0·0301
3. CH_4	17·5	11·8	+ 5·7	6·94	0·173	$1{\cdot}61 \cdot 10^{-15}$	5·0	16·8	18·6	0·579	+ 0·200
4. N_2	17·3	11·3	+ 6·0	7·25	0·195	$2{\cdot}07 \cdot 10^{-13}$	5·3	16·6	17·4	0·615	+ 0·223
5. CO	17·6	11·3	+ 6·3	7·52	0·211	$1{\cdot}64 \cdot 10^{-12}$	5·7	17·0	17·6	0·609	+ 0·233
6. O_2	18·2	12·3	+ 5·9	8·06	0·243	$2{\cdot}14 \cdot 10^{-11}$	6·9	19·2	17·9	0·584	+ 0·209
7. *A*	17·5	12·1	+ 5·4	8·92	0·276	$2{\cdot}60 \cdot 10^{-9}$	7·9	20·0	17·8	0·580	+ 0·189
13. SO_2	23·4	12·2	+ 11·2	22·5	0·390	0·107	10·4	22·6	21·2	0·611	+ 0·422
15. Methylformiat	21·7	11·8	+ 9·9	26·0	0·401	0·182	10·2	22·0	21·5	0·626	+ 0·388
16. Methylacetat	22·2	11·2	+ 11·0	32·2	0·417	0·279	10·1	21·3	21·6	0·651	+ 0·456
17. Äthylformiat	21·9	11·3	+ 10·6	32·3	0·417	0·277	10·2	21·5	21·6	0·644	+ 0·434
18. Äthyläther	21·3	10·8	+ 10·5	33·2	0·419	0·289	10·0	20·8	21·5	0·659	+ 0·440
21. Benzol	20·9	11·4	+ 9·5	36·4	0·426	0·301	10·6	22·0	21·7	0·630	+ 0·384
23. Äthylacetat	21·7	10·9	+ 10·8	38·5	0·429	0·313	10·0	20·9	21·7	0·669	+ 0·463
24. Methylpropionat	21·7	10·9	+ 10·8	38·6	0·429	0·313	10·1	21·0	21·7	0·665	+ 0·461
25. Propylformiat	21·7	11·0	+ 10·7	39·1	0·430	0·314	10·2	21·2	21·7	0·659	+ 0·450
30. Fluorbenzol	21·3	11·2	+ 10·1	41·0	0·433	0·319	10·5	21·7	21·8	0·640	+ 0·417
31. Methylisobutyrat	21·2	10·7	+ 10·5	44·8	0·438	0·333	10·1	20·8	21·8	0·675	+ 0·456
32. Äthylpropionat	21·8	10·7	+ 11·1	45·2	0·438	0·334	9·9	20·6	21·8	0·680	+ 0·457
33. Propylacetat	21·8	10·7	+ 11·1	45·2	0·438	0·335	10·0	20·7	21·8	0·681	+ 0·483
34. Methylbutyrat	21·0	10·7	+ 10·3	45·2	0·438	0·335	10·1	20·8	21·8	0·677	+ 0·450
36. Chlorbenzol	20·6	11·0	+ 9·6	49·0	0·443	0·340	10·8	21·8	21·9	0·640	+ 0·396
37. Tetrachlorkohlenstoff	20·4	11·3	+ 9·1	51·8	0·446	0·314	11·1	22·4	21·7	0·629	+ 0·369
39. *n*-Oktan	20·2	10·2	+ 10·0	54·9	0·448	0·355	9·9	20·1	21·9	0·700	+ 0·454
40. Brombenzol	20·3	11·3	+ 9·0	61·0	0·453	0·363	11·0	22·3	22·0	0·641	+ 0·377
41. Jodbenzol	20·5	11·3	+ 9·2	74·1	0·460	0·381	11·1	22·4	22·1	0·640	+ 0·384
42. Zinntetrachlorid	20·8	10·5	+ 10·3	76·3	0·461	0·385	10·9	21·4	21·9	0·655	+ 0·437

Da, wie schon oben (S. 294) bemerkt, der deutlich hervortretende Einfluss des Siedepunktes auf die Troutonsche Zahl von Nernst in einer empirischen Formel

$$\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_N = 9{\cdot}5 \log_{10} T_s - 0{\cdot}007 \cdot T_s \qquad (18)$$

ausgedrückt worden ist, so sind auch die so berechneten Werte für unsere 27 Substanzen in der Kolumne 9 der Tabelle 1 zusammengestellt.

Eine graphische Darstellung von $\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_{\text{ber.}}$ als Funktion von w empfiehlt sich nicht, da die experimentellen Werte der Troutonschen Zahl sich nicht auf genau gleiche Werte der zweiten unabhängigen Variablen ϑ_s beziehen[1]) und da in Formel (13) neben ϑ_s und w eine Reihe von Grössen vorkommen, die wir zwar als Funktionen von w und ϑ_s ansehen dürfen, deren Funktionsform wir im einzelnen aber noch nicht kennen und die wir daher zunächst aus der Erfahrung entnommen haben. Es ist daher vorzuziehen, $\psi_1(q'w)$ als theoretisch durchsichtige Quantenfunktion der einzigen Variablen w graphisch darzustellen. Die berechneten Werte sind dabei wieder die aus den $\psi_1(q'w)_{\text{ber.}}$ der Kolumne 5 der Tabelle 1 sich durch Multiplikation mit R ergebenden Werte. Die damit zu vergleichenden gefundenen Werte $\psi_1(q'w)_{\text{gef.}}$ dieser Quantenfunktion sind gemäss (13) aus den experimentellen Werten von ϑ_0, φ_0, M; T_s, v_{Fl}, $\lambda_{\text{gef.}}$ und v_D bzw. π_0 an Stelle von v_D zu ermitteln, wobei auf der linken Seite dieser Gleichung $\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_{\text{gef.}}$ statt $\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_{\text{ber.}}$ zu setzen ist. Wir haben also:

$$\psi_1(q'w)_{\text{gef.}} = \frac{\vartheta_s}{\vartheta_1}\left[\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_{\text{gef.}} - \left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_W + \chi_1(q'_s w)\right].$$

Kolumne 11 der Tabelle 1 gibt die Werte von $\frac{1}{R}\psi_1(q'w)_{\text{gef.}}$.

In der Fig. 2 stellt die ausgezogene Kurve die berechneten Werte von $\frac{\vartheta_1}{k \cdot N}\psi_1(q'w)_{\text{ber.}}$ $(R = kN)$, das heisst nach (15) die berechneten reduzierten Quantenenergien im Dampfe dar. Die für die einzelnen Substanzen experimentell gefundenen Werte von $\frac{\vartheta_1}{k \cdot N} \cdot \psi_1(q'w)_{\text{gef.}}$ sind, mit einem Kreuzchen markiert, in die Figur eingetragen. Der Gang

[1]) Vgl. die Zusammenstellung der einzelnen Werte von ϑ_s in der Kolumne 10 der Tabelle 1.

der auf ihren Quantenanteil reduzierten Troutonschen Zahl wird, wie man sieht, durch die Kurve in recht befriedigender Weise namentlich für die niedrig siedenden Gase wiedergegeben.

Die in Fig. 2 noch verbleibenden Abweichungen zwischen den berechneten und den gefundenen Werten sind im Sinne unserer Theorie der mangelnden Erfüllung der geometrischen bzw. mechanischen Ähnlichkeit der Moleküle auch im klassischen Sinne zuzuschreiben[1]). Fig. 2 zeigt, dass sich in der Tat die Verdampfungswärmen in der Nähe des normalen Siedepunkts durch die Bakkersche Formel [Gleichung (3)] darstellen lassen, wenn man sie unter Einführung des Quantentheorems der übereinstimmenden Zustände durch

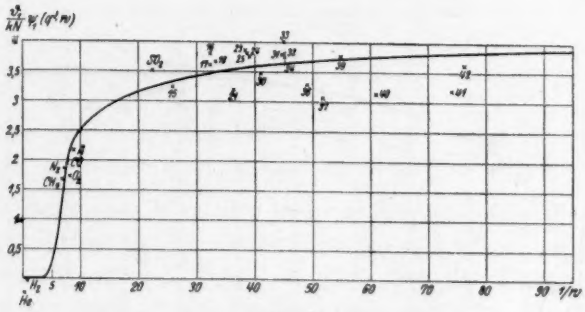


Fig. 2.

Die reduzierte Quantenenergie im Dampfe als Funktion des reziproken reduzierten Wirkungsquantums.

Die Ziffern neben den $\times$ verweisen auf die laufenden Nummern der Tabelle 1.

eine quantenhafte Rotation der Dampfmoleküle im Sinne von P. Ehrenfest ergänzt.

In Fig. 3 sind die Werte von $\frac{0{\cdot}64}{kN}\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_N$, d. h. die Ausdrücke, die für eine reduzierte Siedetemperatur von 0·64, ihrem Mittelwert nach R. Lorenz, die reduzierte Verdampfungswärme ergeben würden, gemäss der Formel von Nernst [Gleichung (18)] in geschlossenem Kurvenzuge dargestellt und daneben die experimentellen Werte $\frac{0{\cdot}64}{k \cdot N}\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_{\text{get.}}$ punktweise (durch Kreuzchen bezeichnet). Als Abszisse dient hier nach Nernst die absolute Siedetemperatur T_s. Die Figuren machen deutlich, dass die

[1]) Vgl. Mitt. I, S. 181.

die empirische Formel von Nernst und die hier entwickelte quantentheoretische Formel für die Troutonsche Zahl ungefähr den gleichen Anschluss an die Erfahrung ergeben.

In dem van der Waals-Bakkerschen Ansatz, mit dessen Hilfe wir die beiden ersten Glieder der reduzierten Verdampfungswärme in Gleichung (15) berechnet haben, steckt die gewiss nicht genau zutreffende Annahme, dass die kinetische Energie der Flüssigkeit gleich derjenigen des Dampfes sei.

Bei H_2 und A ist der Energieinhalt der Flüssigkeit genau genug bekannt, um die Werte von $\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_W$ bzw. $\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_{\text{ber.}}$ danach zu korrigieren.

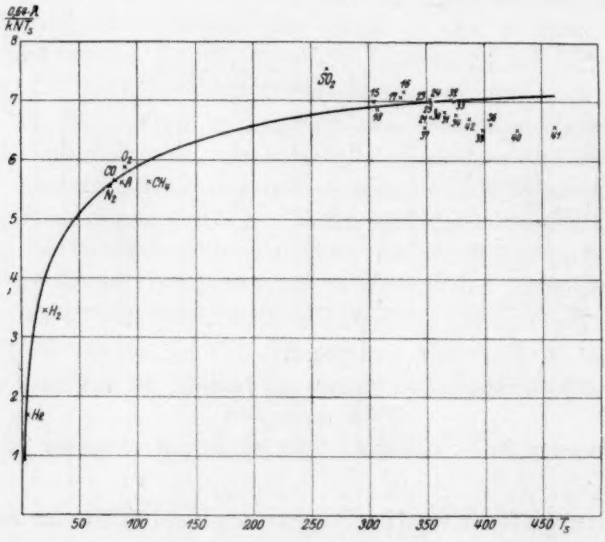


Fig. 3.

Die Troutonsche Zahl als Funktion des absoluten Siedepunkts

$$\frac{0{\cdot}64 \cdot \lambda}{kNT_s} = \frac{0{\cdot}64}{kN}(9{\cdot}5 \log_{10} T_s - 0{\cdot}007\, T_s).$$

Die Ziffern neben den $\asymp$ verweisen auf die laufenden Nummern der Tabelle 1.

Nach A. Eucken[1]) lässt sich die Energie des flüssigen Wasserstoffes durch einen Debyeschen Energieansatz darstellen, wenn man die Grenzfrequenz proportional der Quadratwurzel aus der Energie setzt. Numerisch ergibt sich die Energie des flüssigen Wasserstoffes pro Mol

[1]) Berichte der Deutschen physikalischen Gesellschaft **18**, 24 (1916).

beim Siedepunkt (20·39° K.) zu 42·8 cal.[1]). Den ohne Annahme von Quantenenergie im Dampf erklärbaren Anteil der Troutonschen Zahl erhält man, da sich H_2 beim Siedepunkt als ein einatomiges Gas verhält[2]), zu

$$\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_W - \frac{42{\cdot}8}{20{\cdot}39} + \frac{3}{2}R = 9{\cdot}9 - 2{\cdot}1 + 3{\cdot}0 = 10{\cdot}8 \cdot \frac{\text{cal.}}{\text{Grad}}.$$

Auch bei A scheint nach Eucken[3]) zur Darstellung der Energie der Flüssigkeit ein Ansatz der gleichen Form wie bei H_2 geeignet. Eucken[4]) benutzt dabei die folgende Formel, welche den Zusammenhang zwischen c_v (spezifische Wärme pro Mol bei konstantem Volumen) und

$$x_1 = \frac{h\nu_m}{kT}$$

darstellt:

$$c_v = \frac{2}{5} c_D \frac{c_D + \dfrac{9R \cdot x_1}{e^{x_1} - 1}}{c_D + \dfrac{9}{5} \dfrac{Rx_1}{e^{x_1} - 1}}, \tag{19}$$

c_D bedeutet dabei den Wert der Debyeschen Funktion für die Atomwärme fester Körper für den entsprechenden x-Wert. ν_m, die maximale Schwingungszahl nach Debye, ist hier von der Energie bzw. der Temperatur abhängig, wobei die Beziehung besteht

$$x_1^2 = \frac{U}{3RT} \cdot \frac{\vartheta_2}{T}. \tag{20}$$

U ist die nach Debye zu x gehörige Quantenenergie, ϑ_2 eine konstante Temperatur, nach Eucken „die eigentliche charakteristische Temperatur der Flüssigkeit". Setzt man für A den experimentellen Wert bei 92·7° K. $c_v = 5{\cdot}42$[5]) ein[6]), so gibt Gleichung (19) $x_1 = 0{\cdot}45$.

[1]) Vgl. A. Eucken, Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin **1914**, I, S. 687, Tabelle I bzw. S. 691, Fig. 2, Kurve I.

[2]) A. Eucken, Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin **1912**, 149.

[3]) Berichte der Deutschen physikalischen Gesellschaft **18**, 25 (1916).

[4]) Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin **1914**, I, 686.

[5]) Eine Korrektion der spezifischen Wärme für Polymerisation in A [vgl. Eucken, Berichte der Deutschen physikalischen Gesellschaft **18**, 25 (1916)] nehmen wir nicht vor, da es uns hier auf die Gesamtenergie der Flüssigkeit inkl. event. Dissoziationsenergien ankommt und da auch bei Eucken diese Korrektion nur auf einer blossen Schätzung beruht.

[6]) A. Eucken, a. a. O., S. 20.

Daraus berechnet sich nach (20) $\vartheta_2 = 22.3°$ K., da $\frac{U}{T}$ nach Debye als Funktion von x gegeben ist. (20) liefert nunmehr für die Siedetemperatur ($T = 87.16°$ K.) $x_1 = 0.46$, woraus[1]) $U = 4.99 \cdot 87.16 = 435$ cal. Der ohne Annahme von Quantenenergie im Dampfe erklärbare Anteil der Troutonschen Zahl wird somit hier

$$\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_W - 5.0 + \frac{3}{2} R = 12.1 - 5.0 + 3.0 = 10.1 \cdot \frac{\text{cal.}}{\text{Grad}}.$$

Unter Berücksichtigung der Euckenschen Werte für den Energieinhalt der Flüssigkeit wird so $\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_W$ bzw. $\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_{\text{ber.}}$ für H_2 um 0.9 grösser, für A um 2.0 kleiner als vorher. Die Differenz $\left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_{\text{ber.}} - \left(\frac{\lambda}{T_s}\right)_{\text{gef.}}$ geht demnach

für H_2 von $9.9 - 10.7 = -0.8$ auf $-0.8 + 0.9 = +0.1$,

„ A „ $20.0 - 17.5 = +2.5$ „ $+2.5 - 2.0 = +0.5$.

Die genauere Berücksichtigung des Energieinhalts der Flüssigkeit verbessert also den Anschluss der berechneten und gefundenen Werte für die Troutonsche Zahl nicht unerheblich. Zur Einordnung des Euckenschen Ansatzes in unser Quantentheorem müssten wir die reduzierte „eigentliche charakteristische Temperatur der Flüssigkeit" $\frac{\vartheta_2}{\vartheta_0}$ als Funktion von w darstellen. Doch wird das erst möglich sein, wenn Werte von ϑ_2 für eine grössere Anzahl von Substanzen vorliegen.

Wir hatten[2]) die Quantenenergie in den Dampf verlegen müssen, weil wir als Ausgangspunkt für die Troutonsche Zahl den van der Waals-Bakkerschen Wert[3]) genommen hatten, der für die hochsiedenden Substanzen weit kleiner als der experimentell gefundene ist und der daher noch einer Vergrösserung bedarf. Man kann indes auch unter Verzicht auf eine molekulartheoretische Deutung des ersten Summanden der Troutonschen Zahl diesen gleich ihrem Grenzwert für hochsiedende Substanzen 20.7[4]) setzen und den Abweichungen der

---

[1]) Vgl. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918, S. 206.

[2]) Vgl. oben S. 298.

[3]) Kolumne 2 der Tabelle 1.

[4]) Vgl. oben S. 293.

Körper mit niedrigem Siedepunkt durch Subtraktion eines mittels einer Quantenenergie bestimmten Gliedes Rechnung tragen. Ein solches Glied, das die Verdampfungswärme verringert, müsste dann von einer in der Flüssigkeit befindlichen Quantenenergie herrühren, deren durch T_s dividierter Betrag mit abnehmendem T_s wächst. So ist neuerdings F. Simon[1]) verfahren. Er hat dabei als Quantenenergie den sich aus der Debyeschen Theorie des festen Körpers ergebenden Ausdruck für die Nullpunktsenergie pro Mol:

$$E_0 = \frac{9}{8} R\beta\nu_m = \frac{9}{8} R \frac{h}{k} \nu_m \tag{21}$$

angesetzt.

Benutzt man für ν_m, die Debyesche Grenzfrequenz, den Ansatz von F. A. Lindemann

$$\nu_m \sim T_F^{1/2} M^{-1/2} v_F^{-1/3}$$

(T_F absolute Schmelztemperatur, v_F Molekularvolumen beim Schmelzpunkt), so hat man[2])

$$\frac{h}{k} \cdot \nu_m = \frac{\zeta T w}{\vartheta} = \zeta \vartheta_0 w, \tag{22}$$

wobei ζ eine Konstante ist.

(22) in (21) eingeführt gibt:

$$E_0 = \frac{9}{8} R\zeta \vartheta_0 w.$$

Dann wird:

$$\frac{\lambda}{T_s} = 20{\cdot}7 - \frac{9}{8} R\zeta \frac{\vartheta_0}{T_s} \cdot w = 20{\cdot}7 - \frac{9}{8} \frac{R\zeta}{\vartheta_s} \cdot w$$

und die reduzierte Verdampfungswärme

$$\frac{\frac{\lambda}{N}}{k\vartheta_0} = \left(\frac{\lambda}{T_s}\right) \cdot \frac{\vartheta_s}{R} = \frac{20{\cdot}7}{R} \cdot \vartheta_s - \frac{9}{8} \zeta w. \tag{23}$$

Die reduzierte Verdampfungswärme stellt sich also auch nach dem Ansatz von Simon wieder, wie es nach unserem Quantentheorem sein soll, als eine universelle Funktion der reduzierten Siedetemperatur und des reduzierten Wirkungsquantums dar, die für kleine w $\left(\text{grosse } \frac{1}{w}\right)$ von w unabhängig wird.

---

[1]) K. Bennewitz und F. Simon, Zeitschr. f. Physik **16**, 198 (1923).

[2]) Vgl. Mitt. II, S. 187, Anmerkung 1.

Dass ein Ansatz der Form (23) ebenfalls geeignet sein wird, den Gang der Troutonschen Zahl mit w darzustellen, lässt sich leicht durch Vergleich mit unserer obigen Gleichung (15) einsehen. Nach letzterer ist, weil sich auf ihrer rechten Seite die dem Bakkerschen Ansatz entsprechenden ersten beiden Summanden nur wenig von Substanz zu Substanz ändern und weil der letzte Summand wesentlich eine Korrektionsgrösse repräsentiert, der dritte Summand $\frac{\vartheta_1}{R}\psi_1(q'w)$ in erster Linie für den Gang der reduzierten Verdampfungswärme mit w massgebend. Als Funktion von $\frac{1}{q'w}$ stellt sich nach Fig. 1 (Kurve I) dieser dritte Summand in erster Annäherung durch die gleichseitige Hyperbel

$$\left(\frac{\vartheta_1\psi_1(q'w)}{R} - 0{\cdot}5\,\vartheta_1\right)\cdot\frac{1}{q'w} = -\text{ const.}$$

dar, so dass wir näherungsweise setzen dürfen

$$\frac{\frac{\lambda}{N}}{k\vartheta_0} = \text{const.}' + \frac{\vartheta_1}{R}\psi_1(q'w) = \text{const.}' - \text{const.}\,q'w + 0{\cdot}5\,\vartheta_1$$
$$= \text{const.}'' - \text{const.}'''w.$$

Die reduzierte Verdampfungswärme nach (15) erhält also damit in der Tat die Form des Ansatzes (23), da wir in diesem ϑ_s merklich als konstant ansehen dürfen.

Die Möglichkeit, zwei verschiedene molekulartheoretische Deutungen für die revidierte Troutonsche Regel durchzuführen, die beide dem Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände genügen, macht deutlich, dass es sich bei diesem Theorem um einen Satz handelt, der die molekulartheoretischen Möglichkeiten entsprechend dem quantenmässig modifizierten Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit einschränkt, ohne sie aber im einzelnen bereits vollständig festzulegen.

Zusammenfassung.

Auf Grund des früher vom Verfasser abgeleiteten Quantentheorems der übereinstimmenden Zustände, nach welchem sich die reduzierte Verdampfungswärme als eine universelle Funktion der reduzierten Siedetemperatur und des auf das spezifische Masssystem der betreffenden Substanz bezogenen reduzierten Wirkungsquantums darstellen soll, wird

eine Formel für die von W. Nernst revidierte Troutonsche Regel abgeleitet. Für den potentiellen Teil der Verdampfungswärme wird dabei von dem Bakkerschen Ansatz ausgegangen; dazu kommt ein kinetischer, quantenhaft verteilter Energiebetrag in Dampf, der mit den übrigen Freiheitsgraden des Moleküls nicht im Gleichgewicht steht und gemäss der P. Ehrenfestschen Quantentheorie der Rotation behandelt wird. Die so gewonnene Formel gibt eine gute Darstellung für das Verhalten des Quotienten von Verdampfungswärme und absoluter Siedetemperatur auch bei den tiefsiedenden Substanzen, bei denen die klassische Troutonsche Regel versagt.

Berlin, 29. März 1924.

Über einige Schmelzelektrolyte.

Von

Wilhelm Biltz und Wilhelm Klemm.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 4. 24.)

Bei der Bearbeitung einer physikalisch-chemischen Aufgabe pflegt man von Seiten der anorganischen Chemie eine etwas andere Stellung einzunehmen, als sie der Fachmann oder der Physiker wählt. Wenn diesen an der Erkenntnis des Gesetzes der Erscheinung gelegen ist, so bedeutet der Einzelfall ihm Material und Beispiel, und er variiert die Bedingungen und die Begriffe. Jener stellt die Kenntnis der Stoffe in den Vordergrund und er sucht Verbreiterung und Vertiefung des Wissens vornehmlich in der Variierung der Substanzen. Wer um eine physikalisch-chemische Erkenntnis bemüht ist, muss die Materialfrage so bequem und einfach lösen, wie möglich; aber, wenn das Gesetz erkannt ist und vielleicht in seinem Wesen erschöpft erscheint, so vermag seine systematische Anwendung auf die wechselvolle Fülle der gesamten Stoffwelt noch andersartige, neue, wenngleich auch oftmals nur bescheidenere Gaben zu fördern.

In der Frage nach den Schmelzelektrolyten sucht die physikalische Chemie bei möglichst bequemer Auswahl der Stoffe durch Vergleich der Leitfähigkeiten mit anderen Konstanten, wie Zähigkeit, Oberflächenspannung, Ionenbeweglichkeit und thermischen Werten Aufklärung zu schaffen. Den Verfassern lag am Herzen, eine Übersicht über das Verhalten einer Verbindungsart möglichst aller Elemente gegenüber dem elektrischen Strome im Schmelzflusse herzustellen, derart, wie es der Analytiker und Anorganiker Hampe vor vielen Jahren mit unvollkommenen Mitteln erstrebte. Bei einer solchen Ar-

heit bildet die Handhabung der Präparate die Hauptsache. Die bisherigen Ergebnisse der Untersuchung, die sich auf die geschmolzenen Chloride der Elemente erstreckt[1]), erbrachten eine Einteilung der Elemente in solche, die leitende und solche, die isolierende Chloride bilden. In der vorliegenden Abhandlung wurde der systematischen Untersuchung der ersten Klasse von Chloriden nähergetreten. Für die Messung der gut leitenden Chloride ergab sich eine besondere Berücksichtigung der Vorfrage nach den geeignetsten Messgeräten.

I. Einfluss des elektrolytischen Gerätes auf die Messungsergebnisse an geschmolzenen Halogeniden.

Nach Fr. Kohlrausch[2]) ist zur Verminderung der Polarisation bei Bestimmung eines Widerstandes von x Ohm mit Wechselstrom eine gut platinierte Elektrodenoberfläche von mindestens $\frac{10}{x}$ Ohm nötig. Verwendung reiner Sinusströme mässig schnellen Wechsels wirkt ungünstiger, als diskontinuierliche Ströme aus Unterbrechungsinduktorien[3]). Als entscheidend für die Richtigkeit der Messung betrachtet man die Güte des Tonminimums. Leider versagt dieses Kriterium bei guten Schmelzelektrolyten und, obwohl Kohlrausch und Holborn selbst eine Einschränkung dieser Regel für ungewöhnlich kleine Widerstände nicht ausschliessen, tritt in der uns bekannten Literatur über Schmelzelektrolyte eine besondere Berücksichtigung dieser Klausel nicht hervor.

K. Arndt[4]) und nach ihm C. Tubandt mit E. Lorenz[5]) verwendeten U-förmige Porzellanrohre und als Elektroden blanke Platinzylinder; die Widerstandskapazität der Anordnung betrug 18—22. R. Lorenz und H. T. Kalmus[6]) schalteten zur Vergrösserung des inneren Widerstandes des elektrolytischen Troges zwischen die Elek-

---

[1]) Tantal- und Niobchloride: W. Biltz und A. Voigt, Zeitschr. f. anorg. Chemie **120**, 71 (1921); Aluminiumhalogenide: Zeitschr. f. anorg. Chemie **126**, 39 (1923); Scandiumchlorid: W. Biltz und W. Klemm, Zeitschr. f. anorg. Chemie **131**, 22 (1923); Chloride von *Be*, *U*, *Th*, *La*, *Pr*, *Nd*, *Pb*, *V*, *P*, *Bi*, *Se*, *Te*, *Mo*, *W*: A. Voigt und W. Biltz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **133**, 277 (1924); Temperaturkoeffizienten und Allgemeines: W. Biltz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **133**, 306, 312 (1924).

[2]) F. Kohlrausch und L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, S. 10 und 56 (1898).

[3]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **49**, 240 (1893).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 336 (1906).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 518 (1914).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 19 (1907).

troden eine Kapillare. Ähnlich verfuhr A. H. W. Aten[1]), der mit Widerstandskapazitäten von 74—207 Präzisionsmessungen an geschmolzenem Kaliumnitrat ausführte. Diese Autoren arbeiteten alle mit Unterbrechungsinduktorien. Reine Sinusströme verwendeten F. M. Jaeger und B. Kapma[2]) und als Gefäss zwei mit geringem Abstande ineinander geschaltete, offene, unten halbkugelige Platinbecher. Die Schmelze befand sich dabei zwischen den Platinwänden; sie war so vorzüglich temperierbar; die Stromdichte war bei der sehr grossen Oberfläche der zudem platinierten Platinbecher sehr gering; aber die Kapazität betrug nur etwa 0·2. Wir bedienten uns bei der Messung geschmolzener Chloride eines ebenfalls sinussoidalen Wechselstromes von 500 Perioden, der von einem mit einer Betriebsspannung von 4 Volt gespeisten Pendelumformer geliefert wird, der üblichen Brückenanordnung und eines Telefons. Die Verwendung von Sinusströmen bewährte sich bei schlecht leitenden Schmelzen ganz ausgezeichnet, das Minimum liess nichts zu wünschen übrig und eine Polarisation war dem Wesen der Sache nach hier nicht zu befürchten. Da die weitaus meisten der uns interessierenden Stoffe luft- und wasserempfindlich sind, musste ein elektrolytischer Trog aus Glas oder Quarz gewählt werden, in dem die betreffende Probe dargestellt oder entwässert werden oder in den sie bei der Reindarstellung destilliert werden konnte. In allen Fällen war der Darstellungsapparat mit dem Messapparat unmittelbar verschmolzen. Die Elektroden waren platiniert. Selbst wenn die Platinierung bei der Benutzung angegriffen und metallisch hell wird, bleibt die Oberflächenvergrösserung und damit ihr günstiger Einfluss bestehen, worin wir Jaeger und Kapma beipflichten. Die Widerstandskapazität des für Wismutchlorid benutzten Gefässes hatte 97 betragen; die der später benutzten Quarzgefässe war nur 2—6. Trotzdem dies viel zu wenig ist, war das Tonminimum brauchbar. Auf den Fehler wurden wir erst aufmerksam, als wir zur Eichung unserer Geräte statt der üblichen Kalteichung mit Lösungen bekannten Leitvermögens Schmelzen verwendeten, deren Leitfähigkeiten einwandfrei bekannt schienen. Bei der Messung von Schmelzelektrolyten hat die Eichung mit Schmelzen selbstverständlich ihre Vorzüge, und eben deswegen hatte Aten das Kaliumnitrat, das er als Eichsubstanz verwenden wollte, so genau gemessen. Die Erfahrungen, die wir bei der Prüfung zahlreicher Gefässe mit verschiedenen Schmelzelektrolyten machten, ordnen sich durchaus dem ein, was nach Kohlrausch für

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 1 (1912).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **113**, 27 (1920).

Lösungen gilt. Man darf sich dabei aber nicht auf die Brauchbarkeit des Tonminimums verlassen, sondern muss diejenigen Grenzen von Elektrodenoberfläche und Gerätewiderstand aufsuchen, jenseits deren eine weitere Veränderung keine Abweichungen im Ergebnisse mehr verursacht.

Als Präparate wurden umkristallisierte, sorgfältigst entwässerte und im Bedarfsfalle analysierte Halogenide des Kaliums, Natriumchlorid und Kaliumnitrat benutzt. Kaliumjodid wurde in einer Kohlensäureatmosphäre eingeschmolzen. Als Gefäss diente ein Quarz-U-Rohr[1]; es wurde von den Schmelzen nur unerheblich angegriffen. Das zeigte z. B. die Analyse einer Kochsalzschmelze, die über 5 Stunden bei 800—1000° im Apparate verblieben war und nur 0·35% Kieselsäure und Platin aufgenommen hatte. Auch gaben Kalteichungen mit Lösungen vor und nach den Schmelzversuchen höchstens Unterschiede von zehntel Prozenten, welche Abweichungen entweder bedeutungslos sind oder bei der Auswertung der Messungen berücksichtigt werden können. Die Elektroden waren an Platindrähten eingeführt, die man in die beiden eingeschliffenen Quarzverschlussstopfen eingeschmolzen hatte. In der Umgebung der Elektroden war das Quarzrohr etwas aufgeweitet, damit zwischen Elektroden und Wandung für das Herunterfliessen der Schmelze und für das Entweichen von Luftbläschen genügend Platz entstand. Als sehr nützlich zur Entfernung von Luftbläschen erwies es sich bei Verwendung von Scheibenelektroden, die obere Elektrode etwas schräg zu stellen (vgl. Fig. 1, S. 329). Man veränderte nun erstens den inneren Widerstand des Apparates, indem man den gekrümmten Teil des Quarzrohres zu einer mehr oder minder engen Kapillare ausgestaltete, und zweitens die Stromdichte an den Elektroden, indem man entweder platinierte Scheibenelektroden von etwa 0·5—0·7 qcm wirksamer Oberfläche oder platinierte Zylinderelektroden von etwa 2 qcm einseitiger Oberfläche oder blanke Kugelelektroden verwendete. Hierzu schmolz man das Ende der Platinzuführungsdrähte zu kleinen Kugeln zusammen. Der Pendelumformer gab in diesem letzten Falle ein Minimum, das sich nur innerhalb eines halben Zentimeters einstellen liess. Die Minima waren sonst stets gut.

In Tabelle 1 bedeuten die Ziffern spezifische Leitfähigkeiten ($\varkappa$) in reziproken Ohm · cm^{-1}. Unter C sind die auf Grund der Kalteichung mit Kaliumchloridlösungen, gesättiger Kochsalzlösung oder maximal leitender Schwefelsäure ermittelten Kapazitäten angegeben.

[1] Vgl. Zeitschr. f. anorg. Chemie **133**, 283, Fig. 2 (1924); wie das U-Rohr hier abgeändert wurde, zeigt die Fig. 2, S. 332 dieser Abhandlung.

Tabelle 1.

Kaliumchlorid.

	Scheibenelektrode					Zylind.	Kugel		Jaeger	Arndt	Arndt und Gessler
$C =$	6·759	20·65	43·80	47·91	63·04	74·76	48·8	75·37			
800°	1·92	2·11	2·185	2·19	2·19	2·20	2·04	2·13	2·33	2·18	2·19
850°	2·06	2·24	2·32	2·30	2·30	—	2·19	2·25	2·54	2·28	2·30
900°	2·205	2·35	2·42	2·40	2·40	—	2·31	2·35	2·76	2·38	2·40
930°	2·29	2·41	2·49	2·47	2·46	2·49	2·37	2·42	2·89	2·44	2·46

Kaliumbromid.

	Scheibenelektrode			Zylinder	Jaeger	Arndt
$C =$	6·759	20·56	47·91	74·76		
760°	1·39	1·585	1·66	1·665	1·62	1·665
810°	1·50	1·70	1·77	1·78	1·75	1·77
860°	1·60	1·81	1·86	1·87	1·88	1·87

Kaliumjodid.

	Scheibenelektrode			Zylinder	Kugel	Jaeger	Arndt
$C =$	6·759	20·47	47·91	74·76	75·37		
710°	1·26	1·32	1·35	1·36	1·32	1·27	1·41
760°	1·35	1·42	1·44	1·45	1·42	1·35	1·53
810°	1·44	1·51	1·52	1·55	1·51	1·435	1·66

Natriumchlorid.

	Scheibenelektrode		Zylinder	Kugel	Arndt
$C =$	6·759	75·25	74·76	75·37	
850°	2·90	3·66	3·65	3·59	3·50
900°	3·04	3·77	3·77	(3·71)	3·66
950°	3·15	3·88	3·87	3·81	3·82

Kaliumnitrat.

	Scheibenelektrode		Jaeger	Aten
$C =$	43·80	47·88		
360°	0·697	—	0·698	0·697
475°	—	1·035	1·038	—

Bei allen Halogeniden sind die Leitfähigkeiten für $C = 6{\cdot}759$ gegenüber den sich mit weiterer Vergrösserung der Kapazität nicht mehr ändernden, als der Wirklichkeit entsprechend betrachteten Endwerten zu klein, und zwar meist um so erheblichere Beträge, je besser der Elektrolyt leitet: bei *NaCl* 20%, bei *KCl* 10%, bei *KBr* 15%, bei *KJ* 7%. Es ist sehr beachtenswert, dass trotz dieser gewaltigen Fehler das Tonminimum noch durchaus brauchbar war. Wird C etwa gleich 20, so kann man schon leidlich brauchbare Messungen ausführen; immerhin sind die Werte noch durchweg zu klein. In Übereinstimmung mit der Erfahrung Kohlrauschs bei Lösungen liess sich mit $C > 40$ keine systematische Änderung mehr finden, auch nicht mit Zylinderelektroden. Bei Kugelelektroden sinkt die Leitfähigkeit wieder und zwar bei einer Kapazität von 48·8 um mehrere Prozente, bei einer Kapazität von etwa 75 nur bis zu den Werten, die mit einer Kapazität von 20 und mit Scheibenelektroden erhalten werden.

Der Vergleich unserer Messungen mit den bisherigen befriedigte nicht überall. Bei *KCl* und *KBr* ist die Übereinstimmung mit den Arndtschen Messungen vollkommen ausreichend. Bei *NaCl* erreicht nur der letzte, bei 950° gemessene Wert von Arndt den unseren ziemlich. Dieses Minus lässt sich unschwer auf die zu geringen inneren Widerstände bei der Kochsalzmessung von Arndt zurückführen. Bei *KJ* sind die Arndtschen Werte höher. Sehr auffällig sind mehrfache Abweichungen unserer Messungen von solchen, die durch Jaeger und Kapma mit besonders grosser physikalischer Präzision ausgeführt wurden. Die *KCl*-Werte dieser Beobachter weichen sowohl von den Arndtschen wie von den unseren beträchtlich nach oben ab; danach sollte es scheinen, als ob Jaeger und Kapma hier die Polarisation noch vollkommener ausgeschlossen hätten. Die *KBr*-Werte stimmen aber leidlich überein und die *KJ*-Werte liegen um mehrere Prozente tiefer. Das Individuelle der Abweichungen mag zum Teil mit der Empfindlichkeit der Schmelzen gegen Luft zusammenhängen; wir halten es nicht für ratsam, Jodkalium in Berührung mit Luft einzuschmelzen. Eine vortreffliche Übereinstimmung ergibt sich beim Kaliumnitrat, welcher Stoff sich in Händen aller Beobachter als besonders bequem erwiesen hat.

Für die älteren in diesem Laboratorium bestimmten Werte folgt, dass die Leitfähigkeitszahlen für $ScCl_3$, $ThCl_4$, $LaCl_3$, $PrCl_3$ und $NdCl_3$ um rund 10% zu erhöhen sind. An den übrigen Zahlen tritt keine Änderung ein, weil es sich da entweder um schlechte Leiter handelt oder, wie beim $BiCl_3$, hinreichend hohe Kapazitäten verwendet worden waren.

Für die Folgezeit ergibt sich insbesondere beim Arbeiten mit reinen Sinusströmen die Notwendigkeit, statt sich auf die Güte des Tonminimums zu verlassen, sich zu vergewissern, ob eine weitere Vergrösserung der Kapazität und der Elektrodenoberflächen ohne Einfluss auf das Resultat bleibt. Wir wählten hier durchweg die in den Vorversuchen als brauchbar befundenen Scheibenelektroden und Kapazitäten. Zu berücksichtigen waren der Zuleitungswiderstand der Platindrähte und seine Temperaturabhängigkeit, die wie früher[1]) in einem Blindversuche ermittelt wurde. Die Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung und der Leitfähigkeit der Gefässe war bei Quarz in Ansehung des Materials und bei dem für Zinkchlorid benutzten Glasapparate im Hinblick auf die Anordnung der Elektroden bei der ziemlich niedrigen Temperatur unnötig. Bei Kupferchlorür wäre sie vielleicht am ehesten erwünscht erschienen; doch ist hier das Leitvermögen der Schmelze vorzüglich und die Temperatur des Glasgerätes war auch hier nicht übermässig hoch. Als Heizquelle diente ein mit Chromindraht bewickelter Widerstandsofen oder ein Heraeustiegelofen. Zum Ausgleiche des Temperaturgefälles verwendeten wir entweder einen Kupferblock, in dessen Aushöhlung das Messgefäss hineinpasste oder Kupferspäne, die den Raum zwischen Ofenwandung und Gerät ausfüllten. Bei Verwendung von Quarzgeräten in einem Kupferblock muss man den Quarz durch Asbestpapier gegen die unmittelbare Berührung mit dem Metall schützen, da er sonst unter Kupfersilikatbildung entglast. Auch ist eine Trennung der Wand des Heraeusofens vom Kupferblock durch Asbest ratsam. Die Temperatur der Schmelzen ist sicher nicht genauer als $\pm 2°$ definiert; doch scheint uns angesichts des kleinen Temperaturkoeffizienten guter Schmelzelektrolyte für die meisten Zwecke hier eine grössere Genauigkeit allzu anspruchsvoll. Das häufig kontrollierte Thermoelement lag mit seiner Lötstelle der Mitte der Schmelze von aussen an; bei U-Röhren befand es sich in der Mitte der Schenkel. Wesentliche Fehler der Temperaturmessung hätten bei den mehrfach vorgenommenen elektrolytischen Schmelzpunktsbestimmungen entdeckt werden müssen. Jede Messung wurde in Abständen von etwa 10 Minnten mindestens 3mal gemacht, so dass also jedesmal die Temperatur mindestens 30 Minuten konstant gehalten wurde. Ein Unterschied in diesen Messungen zeigte sich nie.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **133**, 278, Anmerkung (1924).

II. Die Versuche.

1. Lithiumchlorid.

Dieses Salz und die folgenden Alkalichloride wurden im Quarz-U-Rohr-Apparat gemessen. Man füllte das laut Analyse 100·2%ige Präparat, wie es W. Hansen[1]) zur Herstellung von Ammoniakaten bereitet hatte, in den seitlichen, schwach eingebogenen Stutzen des Quarz-U-Rohres (vgl. Fig. 2, S. 332 bei a) und schmolz es im Kohlensäurestrome von dort in das U-Rohr herunter. Die Schmelze war völlig klar. Nach Schluss der Messungen wurde sowohl das Lithiumchlorid, das in der Kapillare enthalten war (I), wie das unmittelbar darüber befindliche (II) analysiert.

I	II	ber.
Gef. 82·5% *Cl*	83·2% *Cl*	83·6% *Cl*
	16·3% *Li*	16·4% *Li*
	0·4% $SiO_2 + Pt$	
	99·9%.	

Eine Probe der Schmelze reagierte gegen Phenolphtalein neutral. Die Probe II ist laut Analyse nur wenig durch Kieselsäure verunreinigt, Probe I nach dem Minus an Chlor zu schliessen, etwas mehr; auch war die Qarzkapillare innen schwach mit Silikat überkrustet. Indessen kann diese Änderung im Laufe des Versuches nicht von Belang gewesen sein; denn die am Schlusse der Reihe liegenden Messungen 7 und 8 ordnen sich mit nur geringen Fehlern in die anfänglichen ein.

Tabelle 2.
Lithiumchlorid.
$C = 75{\cdot}66$.

Nr.	$t°$	$W_{korr.}$	$\varkappa$	μ
8	620	12·9	5·865	167
1	631	12·7	5·94	169
2	681	12·3	6·14	178
7	702	12·2	6·21	181
3	746	11·8	6·40	189
6	762	11·7	6·44	191
5	786	11·6	6·53	195
4	801	11·5	6·585	197·5

Die zeitliche Reihenfolge der Versuche ersieht man aus den Versuchsnummern. Unter $t°$ ist die Celsiustemperatur, unter $W_{korr.}$ der

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **127**, 4 (1923).

Widerstand der Schmelze, korrigiert durch den Widerstand der Zuleitung bei der betreffenden Temperatur, unter $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit und unter μ das Produkt von $\varkappa$ und dem Molekularvolumen des Salzes bei der betreffenden Temperatur angegeben, das man als molekulare Leitfähigkeit bezeichnet. Die zur Ermittlung des Molekularvolumens nötigen spezifischen Gewichte der Schmelze wurden nach Jaegers[1]) Messungen berechnet.

Hiernach besass das Lithiumchlorid das beste spezifische Leitvermögen, das bisher an einer Schmelze beobachtet wurde, und zwar möchten wir selbst dieses noch als Mindestwert betrachten.

Die Schmelze wurde zum Erstarren gebracht, die Leitfähigkeit bestimmt, wiederum geschmolzen und dieses mehrfach wiederholt, wobei wegen des langsamen Temperaturausgleiches in festen Stoffen Temperaturkonstanz bis zu 2 Stunden eingehalten wurde.

$t°$	$\varkappa$
577	0·15
592	0·16
595	0·25

Das Leitvermögen ist 20—30mal kleiner als das der Schmelze, immerhin also noch überraschend gut. Sehr grosse Genauigkeit besitzen diese Zahlenwerte ebenso wenig, wie viele andere an erstarrten Schmelzen beobachteten wegen der Rissigkeit und Ungleichförmigkeit der Masse.

2. Rubidiumchlorid.

Ein aus Sulfat gewonnenes Chlorid wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff und Zusatz von Alkohol mehrfach umgefällt und bei 150° im Hochvakuum getrocknet. Neben Rubidium liess sich spektralanalytisch nur etwas Cäsium und eine Spur Calcium nachweisen. Das Pulver wurde in dem U-Rohre zunächst im Kohlensäurestrome nochmals bei langsam bis zum Schmelzen gesteigerter Temperatur getrocknet. Dann erst wurden die Elektroden in die Schmelze eingeführt. Die Schmelze war völlig klar und der Quarz zeigte sich nicht merklich angegriffen. Das Präparat ergab vor und nach der Messung übereinstimmend einen Chlorgehalt von 29·5%. Ber. 29·3%.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **101**, 177 (1917).

Tabelle 3.
Rubidiumchlorid.
$C = 63{\cdot}02$.

Serie	Nr.	$t°$	$W_{korr.}$	$\varkappa$	μ
I	5	733	42·2	1·49	85·8
I	6	765	39·8	1·58	92·1
I	4	769	39·6	1·59	92·9
II	2	780	38·8	1·62	95·0
I	3	819	37·0	1·70	101
II	1	839	36·25	1·74	105
I	1	873	34·9	1·81	110
I	2	915	33·6	1·87	116

Die beiden voneinander unabhängigen Versuchsreihen, Serie I und II, stimmen unter sich überein. Die Kapazität des Gefässes war nach der ersten Serie unverändert. Zur Berechnung von μ dienten die Jaegerschen Dichten[1]).

3. Cäsiumchlorid.

Das Präparat stammte der Hauptsache nach aus einem Cäsiumnitrat amerikanischen Ursprungs und hoher Reinheit. Es war über das Sulfat in das Chlorid übergeführt und wie beim Rubidiumchlorid im Quarz-U-Rohr eingeschmolzen worden. Eine Analyse ergab 21·2% *Cl*. Ber. 21·1%.

Tabelle 4
Cäsiumchlorid.
$C = 78{\cdot}15$.

Serie	Nr.	$t°$	$W_{korr.}$	$\varkappa$	μ
I	2	660	68·8	1·14	69·1
II	3	685	66·1	1·18	72·3
I	1	711	61·95	1·26	78·0
II	4	722	61·7	1·27	78·9
II	1	751	58·6	1·34	84·2
I	3	775	56·3	1·39	88·2
I	4	809	54·25	1·44	92·7
II	2	831	52·7	1·48	96·1

Die beiden Versuchsreihen ergänzen sich miteinander ohne weiteres. Die Kapazität war am Schlusse der zweiten Serie noch unverändert. Nach Versuch Nr. 3 der Serie II wurde eine elektrolytische Schmelz-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **101**, 191, 194 (1917).

punktsbestimmung eingeschaltet derart, dass man bei langsam fallender Temperatur den Punkt beobachtete, an dem die Leitfähigkeit der Probe sprungweise sinkt. Das Verfahren ist früher von Tubandt und Lorenz[1]) und neuerdings von uns beim Scandiumchlorid mit Erfolg verwendet worden. Da unser Thermoelement nicht in die Schmelze selbst eintauchte, war man auf einen langsamen Temperaturabfall angewiesen, damit die Temperatur der Schmelze der des Gerätes und des Ofenraumes folgen konnte. Für Cäsiumchlorid ergab sich die Erstarrungstemperatur 646° in vortrefflicher Übereinstimmung mit dem Werte von Richards, 645°. Rubidiumchlorid hatte entsprechend als Erstarrungstemperatur 721° gezeigt gegen 714°, wie Richards fand.

Die erstarrte Schmelze zeigte merkliche Leitfähigkeit: bei 627° betrug $\varkappa$ noch 0·091, bei 615° 0·041.

4. Kupferchlorür.

Nach einer älteren Untersuchung von L. Graetz[2]) leitet Kupferchlorür etwa 15 mal schlechter als Chlorsilber. Bei der sonstigen Analogie beider Stoffe erschien eine Nachprüfung wünschenswert.

Aus einer 60—80° warmen Lösung von 50 g Kupfervitriol und 25 g Kochsalz wurde durch stundenlanges Einleiten von schwefliger Säure Kupferchlorür rein weiss und grosskristallinisch ausgefällt. Der Vorsicht halber arbeitete man in abgedunkeltem Raume. Das Präparat wurde bei Abschluss von Luft in einer Atmosphäre von Schwefeldioxyd gesammelt und mit schwefeldioxydhaltigem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen, noch ätherfeucht in einem Schwefeldioxydstrome bei 100° vorgetrocknet und schliesslich im Hochvakuum bei 150° völlig von Feuchtigkeit befreit. Gef. 35·9% *Cl*. Ber. 35·8% *Cl*.

Vorversuche in einem Quarz-U-Rohre wie bisher zeigten zunächst, dass die Leitfähigkeit sehr wesentlich besser ist, als nach Graetz zu erwarten war. Sie lag zwischen 446 und 730° bei 3·70 bis 4·01. Allerdings war das zwar im Kohlensäurestrome eingeschmolzene, aber doch nicht völlig luftfreie Präparat, sowohl in der Schmelze, wie im erstarrten Zustande nach tiefschwarzgrün verfärbt. Auch waren die Leitfähigkeitswerte nicht völlig konstant; nach stundenlangem Schmelzen bekam man um etwa 2% höhere Werte. Weitere Vorversuche ergaben dann, dass man Kupferchlorür in einem hochevakuierten Einschmelzrohre aus Hartglas stundenlang bei 500 bis 600° geschmolzen erhalten kann, ohne dass es sich zersetzt. Die Schmelze allerdings

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 543 (1914).
[2]) Wied. Ann. **40**, 28 (1890).

sieht dunkelolivbraun aus; aber die auskristallisierende Masse ist selbst bei der Temperatur des Erstarrens fast völlig farblos. Das Hartglas nimmt, wie schon hier auffiel, dabei eine hellrubinrote Farbe an, bleibt aber klar und widerstandsfähig.

Das für die endgültigen Versuche gewählte Gerät ist in Fig. 1 abgebildet. Das Schmelzgefäss selbst war aus Hartglas gefertigt; der eingeschliffene, mit einer Quecksilberdichtung versehene Stopfen bestand aus Weichglas, damit die Platinzuführungen eingeschmolzen werden konnten. Zur Vergrösserung des inneren Widerstandes war in Anlehnung an die Versuchsanordnung von Lorenz und Kalmus die obere, etwas schräg gestellte Scheibenelektrode von einem Hartglasmantel umgeben, der sich nach unten kapillar verjüngte, der ferner seitlich eine Öffnung trug, durch die sich der Dampfdruck innen und aussen ausgleichen konnte und der oben durch einen mit Platindraht gesicherten Schliff an das dem Stopfen zugehörende Weichglasführungsrohr des einen Leitungsdrahtes angesetzt werden konnte. Das Gefäss wurde durch den Stutzen *a* mit 30 g Kupferchlorür beschickt und bei *a* zugeschmolzen. Man evakuierte darauf von *b* aus hoch, erwärmte das Präparat langsam bis zum beginnenden Sintern und schmolz bei *b* zu. Das Kupferchlorür war so äusserst trocken und luftarm. Trotzdem bemerkte man beim Einschmelzen, wie sich die Pulvermasse kurz vor dem Sintern oberflächlich mit einem schwarzen Hauch überzog. Wir vermuten, dass es sich um Bildung einer Spur von Kupferchlorid handelt, das seine Entstehung einer noch immer nicht völlig beseitigten Luftadsorptionshaut verdankt und das mit Kupferchlorür eine

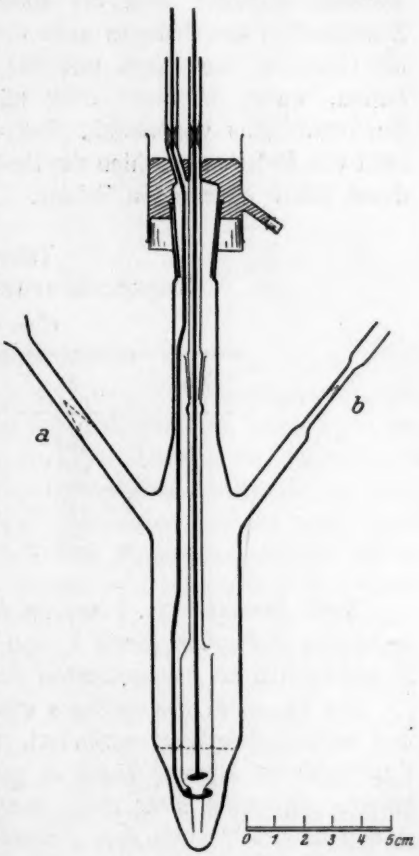


Fig. 1.

sehr kräftig gefärbte Mischverbindung eingeht, und beabsichtigen, dieses System einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen. Die Schmelze war kräftig olivbraun gefärbt, die erstarrte Masse aber, auch in der Hitze, selbst nachdem das Präparat stundenlang geschmolzen und nahezu einen Tag lang der Schmelztemperatur nahe gewesen war, ohne wesentliche Färbung. Das konnte allerdings erst begutachtet werden, nachdem man die Masse durch erneutes Schmelzen und Schräghalten des Gefässes nach der Seite hatte abfliessen lassen; denn die Glasteile, die lange mit der Schmelze in Berührung gestanden hatten, waren in mehr oder minder dunkeles, klar durchsichtiges Kupferrubinglas verwandelt. Bei der ausserordentlich starken Färbekraft von Metallen erschien der Sustanzverlust, den die Schmelze hierdurch erlitt, ohne jeden Belang.

Tabelle 5.
Kupferchlorür, geschmolzen.
$C = 35{\cdot}00$

Nr.	$t°$	$W_{korr.}$	$\varkappa$
5	430	10·70	3·27
6	443	10·66	3·28
4	443	10·63	3·29
2	492	10·19	3·44
1	533	10·02	3·49
3	577	9·65	3·63

Nach Messung Nr. 1 wurde eine Messung der Leitfähigkeit der erstarrten Schmelze (Serie I) und nach Messung Nr. 5 eine zweite Messungsreihe an der erstarrten Schmelze (Serie II) eingeschaltet.

Die Kapazität des Gefässes war am Schlusse um nur 0·3% gegen den anfänglichen Wert verändert. Die zwei Messungsreihen am festen Kupferchlorür können nicht so gut übereinstimmen, wie bei Flüssigkeiten. Immerhin sieht man, dass Kupferchlorür auch in festem Zustande noch 70° unter dem Schmelzpunkte sehr merklich leitet. Ebendas ist vom Chlorsilber bekannt. Der Leitfähigkeitssprung zwischen der Schmelze und den Kristallen ist indessen ausgeprägt. Bei 426° (Versuch Nr. 7, Serie II) war die Probe zum Teil flüssig, zum Teil noch erstarrt. Tubandt und F. Lorenz[1]) fanden auf elektrolytischem Wege den Schmelzpunkt 422°, während die übrigen modernen Werte zwischen 423 und 425° liegen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 544 (1914).

Tabelle 6.
Kupferchlorür, kristallisiert.
$C = 35{\cdot}00$.

Serie	Nr.	$t°$	W	$\varkappa$
I	2	349	2050	0·017
II	4	358	836	0·042
I	1	359	1270	0·028
II	5	368	541	0·065
I	3	370	976	0·036
II	3	371	409	0·086
I	4	375	768	0·046
II	2	379	307	0·11
I	5	385	443	0·079
II	1	387	256	0·14
I	7	395	278	0·13
I	6	398	245	0·14
II	6	407	106	0·33
I	8	409	160	0·22
II	7	426	11·9	2·93

5. Magnesiumchlorid.

Obgleich die Elektrolyse geschmolzenen Chlormagnesiums nicht ohne technische Bedeutung ist, war sein Leitvermögen noch nicht gemessen worden. Man kann, wie wir uns überzeugten, wasserfreies Magnesiumchlorid aus dem Metalle im Chlorwasserstoffstrome gewinnen und bei 1200 bis 1300° destillieren. Bequemer war es aber, nach T. W. Richards und H. G. Parker[1]) vom Ammoniumcarnallit auszugehen. Eine Lösung molekularer Mengen von Magnesiumchloridhexahydrat und Ammoniumchlorid wurde bei einer über 50° liegenden Temperatur zur Kristallisation gebracht und die Mutterlauge bei eben dieser Temperatur abgetrennt, wie das Zustandsdiagramm für Ammoniumcarnallit das vorschreibt[2]). Das Präparat wurde einmal mit derselben Vorsicht umkristallisiert, etwas vorgetrocknet und noch heiss in den in Fig. 2 abgebildeten Apparat eingefüllt. Der Mittelteil dieses Apparates bestand aus Quarz und unterschied sich mit der Biegung, dem U-Rohre und dem Analysenkölbchen nicht von den früher benutzten Quarzgeräten. Auf der einen Seite, in der Figur links, war mit einem Schliffe ein gläsernes Zuleitungsrohr angedichtet, rechts mit Hilfe von Asbest ein Ableitungsrohr. Zu- und Ableitung konnten auf einer Umwegsleitung durch Öffnen des daselbst angebrachten Hahnes

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 81 (1897).
[2]) W. Biltz und E. Marcus, Zeitschr. f. anorg. Chemie **71**, 171 (1911).

verbunden werden. Der Ammoniumcarnallit befand sich in der Biegung des Quarzrohres bei *a*. Er wurde zunächst 3 Stunden bei 100°, 1 Stunde bei 250° und 1 Stunde bei 400° in einem von links nach rechts gerichteten Chlorwasserstoffstrome entwässert und zersetzt. Die Abgase sammelten und verdichteten sich in passenden Vorlagen und Trockengeräten. Das entstandene Magnesiumchlorid wurde zusammengeschmolzen und im Kohlensäurestrome von Chlorwasserstoff befreit. Dann wurde bei *b* und *c* abgeschmolzen, die Umwegsleitung geöffnet und das Präparat aus der Biegung in das U-Rohr klar herüberdekantiert. Die Kommunikation durch die Umwegsleitung ermöglichte den Niveauausgleich der Schmelze in beiden Schenkeln des U-Rohres. Nach beendeter Messung wurde ein Teil der Schmelze in die Ana-

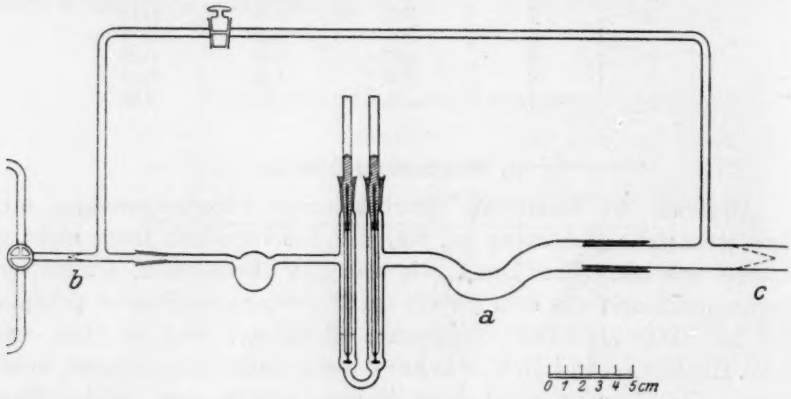


Fig. 2.

lysenkugel gebracht und diese abgeschmolzen. Die Probe löste sich völlig klar, also oxychloridfrei in Wasser und war folgendermassen zusammengesetzt:

Gef. 74·25; 74·22;	74·31 % *Cl*	Ber.	74·47 % *Cl*
	25·39 % *Mg*	„	25·53 % *Mg*
	0·15 % $SiO_2 + Pt$		
	99·85 %.		

$Mg : Cl = 1 : 2{\cdot}006.$

Es wurden zwei unabhängige Versuchsreihen mit zwei Apparaten verschiedener Kapazität ausgeführt. Eine nachträgliche genaue Kontrolle der Kapazitäten war hier nicht möglich, weil beim Reinigen des elektrolytischen Troges regelmässig die Elektroden abbrachen; das Platin wird unter der Einwirkung des geschmolzenen Magnesiumchlo-

rids, des „Mineralisators“[1]), grosskristallinisch und äussert zerbrechlich. Eine ähnliche, aber nicht so starke Rekristallisation beobachteten wir früher an Platinschiffchen, in denen Lithiumchlorid geschmolzen worden war.

Tabelle 7.

Magnesiumchlorid.

$C_I = 55{\cdot}10$; $C_{II} = 61{\cdot}24$.

Serie	Nr.	$t°$	W	$\varkappa$
I	6	729	52·4	1·05
I	5	743	50·95	1·08
II	4	772	55·45	1·105
I	7	774	48·95	1·13
I	4	822	44·7	1·23
II	1	830	50·75	1·21
II	2	884	46·4	1·32
I	3	909	39·6	1·39
I	8	941	37·9	1·45
II	3	959	42·1	1·455
I	1	997	36·05	1·53
I	2	1013	34·9	1·58

Beide Versuchsreihen ergänzen sich befriedigend. Eine elektrolytische Bestimmung des Erstarrungspunktes nach Versuch 5 der ersten Reihe ergab 712 bis 713°. Beim Anheizen schnellte die Leitfähigkeit bei 717° in die Höhe. Die Literaturwerte liegen zwischen 711 und 718°.

Die Leitfähigkeit im festen Zustande ist mässig gross. Zwischen 656 und 709° beobachtete man $\varkappa = 0{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$ bis $1{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$.

6. Zinkchlorid.

Das Leitvermögen dieses Salzes ist von R. Lorenz und H. S. Schultze[2]) ausführlich gemessen worden. Was uns veranlasste, die Messungen zu wiederholen, war der Widerspruch, der hinsichtlich des Schmelzpunktes besteht. Die genannten Autoren fanden 290 bis 297°, S. Grünauer[3]) gibt 365° an. Dieser Autor hat besonders viel Mühe darauf verwendet, reines Zinkchlorid durch Entwässern herzustellen, obwohl der Weg der Synthese aus den Elementen unvergleichlich viel bequemer ist. Wir benutzten ein Hartglasgerät, wie es früher

[1]) Vgl. K. A. Hofmann und K. Höschele, Ber. **47**, 238 (1914).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 333 (1899).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 389 (1904).

für Berylliumchlorid verwendet worden war[1]); nur war zwischen der Destillationskugel und dem U-Rohre ein Gefrierpunktsgefäss eingeschaltet, ähnlich dem, wie es bei W. Biltz und A. Voigt[2]) und W. Biltz und E. Meinecke[3]) abgebildet ist. 40 g Zink „Kahlbaum" auf 2 Schiffchen verteilt, wurden bei einer von einem Heraeus-Ofen gelieferten Temperatur von 800° chloriert, so dass das entstandene Chlorzink abdestillierte und die Metalloberfläche dauernd frei lag; die Chlorierung erfolgte dort mit fahler Flamme. In die Destillationskugel floss eine leicht gelbliche Flüssigkeit; von hier wurde zunächst im Kohlensäurestrome ein Vorlauf abgetrennt, der den geringen Gehalt an Eisenchlorid mitführte. Die nun farblose Flüssigkeit wurde in das Gefriergefäss destilliert und von dort zum Teil in das U-Rohr und in die Analysenkugeln hinübergeschmolzen.

Gef.	52·07%;	52·20%;	52·15% *Cl.*	Ber. 52·04% *Cl.*
	47·84%;	47·77%;	47·76% *Zn.*	„ 47·96% *Zn.*
	99·91%;	99·97%;	99·91%.	

Als Heizquelle diente ein mit Kupferspähnen gefüllter Chromindrahtofen. Es wurden mit zwei verschiedenen Präparaten 3 Versuchsreihen gemacht. Nach der ersten war das Glas etwas blind geworden und die Kapazität hatte um 0.8% zugenommen. Die dritte betraf nur sehr kleine Leitfähigkeiten, eine Korrektur war daher unnötig.

Die Werte von Lorenz und Schultze liegen durchweg höher, sind aber zum Schmelzpunkte in derselben Weise orientiert, wie die unseren; denn die Kurven (vgl. Fig. 3, S. 338) kommen fast völlig zur Deckung, wenn man die Kurve von Lorenz und Schultze um 20° nach rechts verschiebt. Um etwa ebenso viel liegen die Schmelzpunkte auseinander. Wir fanden 315° gegen 290 bis 297° bei Lorenz und Schultze.

Die Schmelztemperatur von Zinkchlorid bestimmten wir auf dreifache Weise.

Zunächst elektrolytisch. Aus Tabelle 8 lässt sich entnehmen, dass bei 319° das Präparat geschmolzen war; allerdings ist es nötig, das Chlorzink lange Zeit bei dieser Temperatur zu erhalten. Eine kürzere Erhitzungszeit gab bei 320° noch keine messbare Leitfähigkeit. Ein Kontrollversuch zeigte gegen 1000 Ohm die erste messbare Leitfähigkeit bei 318°. Hiernach liegt der Schmelzpunkt bei 317 bis 318°.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **133**, 280, Fig. 1 (1924).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **126**, 44, Fig. 3 (1923).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **131**, 6, Fig. 1 (1923).

Tabelle 8.
Zinkchlorid, geschmolzen.
$C_I = 5{\cdot}200$; $C_{II} = 5{\cdot}239$; $C_{III} \sim 5{\cdot}239$.

Serie	Nr.	$t°$	W	$\varkappa$
III	1	319	30000	$2 \cdot 10^{-4}$
III	2	324	3650	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$
III	3	331	2500	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$
III	4	336	2200	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$
III	5	337	2080	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$
III	6	340	1860	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$
III	7	341	1780	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$
III	8	342	1700	$3{\cdot}05 \cdot 10^{-3}$
III	9	344	1560	$3{\cdot}32 \cdot 10^{-3}$
II	2	364	806·5	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$
I	7	367	770	$6{\cdot}76 \cdot 10^{-3}$
I	6	373	623·5	$8{\cdot}34 \cdot 10^{-3}$
I	1	402	340	0·0153
I	5	460	102	0·0509
I	2	500	62·05	0·0838
I	4	542	36·35	0·143
II	1	581	24·95	0·210
I	3	612	20·4	0·255
I	8	650	16·65	0·312

Der Mangel an Leitfähigkeit im festen Zustande beweist nicht das Isolationsvermögen der Masse selbst; denn Zinkchlorid zieht sich beim Erstarren sehr stark zusammen und durchsetzt sich mit Rissen und Sprüngen.

Zweitens lehrte der Augenschein, dass Chlorzink in einem durchsichtigen Bade aus geschmolzenem Kalium-Natriumnitrat bei 320° flüssig, bei 317° zum drittel erstarrt war.

Drittens gab eine thermische Anheizungskurve einen Haltepunkt bei 317°. Abkühlungsversuche leiden unter starker Unterkühlung beispielsweise bis 245°. Infolge der Zähigkeit der Masse ist ein Rühren zur Beseitigung dieses Übelstandes nicht möglich. Bisweilen wurden bei Abkühlungsversuchen zwei singuläre Punkte vorgetäuscht: ein oberer, der dem Beginne einer Erstarrung von der Oberfläche der Schmelze her entspricht, und ein tieferer, der durch die Schmelzwärme zufällig später von unten her kristallisierender Substanz bedingt wird.

Zur Kontrolle sollten auf anderem Wege hergestellte Zinkchloridpräparate dienen. Ein Verfahren von Baxter und Lamb[1]), von Zinkammoniumchlorid auszugehen, mag für den kleinen Massstab der Her-

[1]) Amer. Chem. Journ. **31**, 229 (1904).

stellung eines Analysenpräparates von Vorteil sein; mit grösseren Mengen bewährte es sich nicht, weil die Entfernung des Ammoniaks selbst bei mehrfacher Destillation nicht völlig gelang und vor allem deswegen nicht, weil Hart- und Weichglasgeräte in Berührung mit dem chlorammoniumhaltigen Zinkchlorid temperaturempfindlich und deshalb unbrauchbar werden. Schliesslich wurde das Verfahren von S. Grünauer, Zinkchloridlösungen im Chlorwasserstoffstrome einzudampfen und zu entwässern, dahin ausgestaltet, dass man an den Herstellungsapparat unmittelbar eine Destillationskugel und die Messgefässe anschmolz, wodurch freilich das ganze Gerät sehr kompliziert wurde. Die Reinheit des so erhaltenen Präparates war laut Analyse nicht von der des synthetischen verschieden.

Gef.	52·19%;	52·27% *Cl.*	Ber. 52·04% *Cl.*
	47·79%;	47·71% *Zn.*	„ 47·96% *Zn.*
	99·98%;	99·98%.	

Aber der Schmelzpunkt lag etwas tiefer. Die Beobachtung durch den Augenschein im Nitratbade ergab 312°; eine Abkühlungskurve und zwei Erstarrungskurven gaben denselben Wert. Das Schmelzgebiet des Zinkchlorids ist danach sehr empfindlich gegen die Beschaffenheit des Präparates und mit einer ähnlichen Unsicherheit behaftet, wie das des Aluminiumchlorids. Immerhin wird man mit der Angabe $315 \pm 3°$ der Wirklichkeit sehr nahe kommen. Der von Grünauer oftmals gefundene Wert 365° ist mit unseren Erfahrungen unvereinbar. Über die Eichung seines Instrumentes macht Grünauer keine Angaben. Unser Thermoelement war mit den Schmelzpunkten reinen Bleies und reinen Cadmiums und mit einem geeichten Quecksilberthermometer verglichen.

7. Cadmiumchlorid.

Die von Graetz[1]) an dieser Verbindung beobachtete Leitfähigkeit ist viel zu klein; die Abweichung liegt also im selben Sinne wie beim Kupferchlorür.

Wir synthetisierten das Salz in dem früher für Thoriumchlorid benutzten Apparate[2]) aus Cadmiummetall „Kahlbaum" und Chlor und schmolzen das Präparat aus dem Herstellungsrohre zunächst in die Biegung des U-Rohrstutzens. Dort wurde es im Kohlensäurestrome entchlort und schliesslich bei Gebläsehitze in das U-Rohr überdestilliert.

[1]) Wied. Ann. **40**, 24 (1890).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **133**, 283 (1924).

Ein sehr geringer, bräunlicher Vorlauf wurde verworfen. Das Cadmiumchlorid sah geschmolzen hell weinfarbig, erstarrt rein weiss aus.

Gef. 38·80;	38·76 % *Cl*	Ber. 38·69 % *Cl*	
	61·29 % *Cd*	„ 61·31 % *Cd*	
	100·05 %		

Es wurden zwei unabhängige Versuchsreihen durchgeführt, die erste mit einem verhältnismässig weiten kapillaren Teile und einer demgemäss kleinen Kapazität. Der zweite Apparat hatte eine sehr enge Kapillare; seine Kapazität war deshalb gegen geringe Veränderung des Kapillarquerschnittes durch Silikatbildung sehr empfindlich. Man ordnete die Messungen deshalb den zwischen der Anfangs- und Endkapazität liegenden Kapazitäts-Werten passend zu. Aus der Schmelze erstarrtes Cadmiumchlorid zerfloss an der Luft nicht, blähte sich aber unter Wasseranziehung zu einem sehr lockeren Pulver auf, was auch in seinen Folgen — die Gefässe wurden gesprengt — ganz an das Verhalten bei den seltenen Erden erinnert.

Tabelle 9.

Cadmiumchlorid.

$C_I = 24{\cdot}61$; $C_{II} = 58{\cdot}97$ bis $60{\cdot}61$.

Serie	Nr.	$t°$	W	$\varkappa$	μ
I	5	576	12·8	1·925	
II	7	581	31·3	1·92	106
II	4	591	31·0	1·92	
II	6	595	30·7	1·95	108
II	10	597	30·85	1·97	
I	1	623	12·2	2·01	111·5
II	8	635	29·2	2·06	114
I	4	636	12·05	2·04	
II	5	(660	27·9	2·14)	
II	1	668	27·8	2·12	119
I	2	692	11·3	2·17	122
II	2	721	26·5	2·23	126
II	9	750	26·05	2·32	132
I	6	755	10·7	2·30	
II	3	795	25·05	2·37	136
I	3	801	10·4	2·37	

In der letzten Spalte sind zum Teil für die Mittelwerte mehrerer Beobachtungen mit Hilfe der von R. Lorenz, H. Frei und A. Jabs[1]) angegebenen Dichten die molekularen Leitfähigkeiten berechnet.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 468 (1908).

Eine nach Versuch 5 der ersten Reihe eingeschaltete elektrolytische Schmelzpunktsbestimmung ergab 568°. Die Literaturwerte liegen bei 564 bis 568°. Die Leitfähigkeit im festen Zustande ist merklich:

$t°$	$\varkappa$
534	0·0007
543	0·004
554	0·012

III. Die Ergebnisse.

1. In Fig. 3 sind die Ergebnisse in Kurven dargestellt. Die Ausnahmestellung, die das Kupferchlorür bisher einnahm, fällt nun weg.

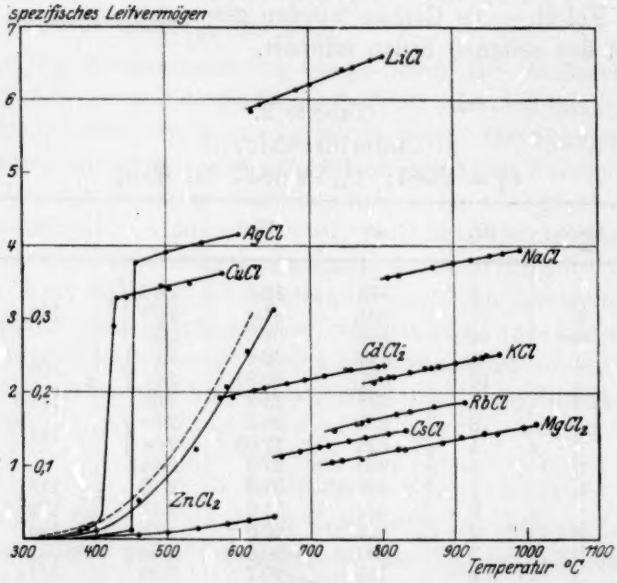


Fig. 3.

Man sieht, wie es sich im Absolutwerte seiner Leitfähigkeit im geschmolzenen und festen Zustande, wie auch in der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Chlorsilbers nähert. Ebenso ist die Ausnahmestellung des Cadmiumchlorids beseitigt. Dagegen fällt das Zinkchlorid völlig aus der Reihe aller übrigen; seine Leitfähigkeit ist überaus gering. Besonders auffällig ist aber die Temperaturabhängigkeit des Leitver-

mögens, die am besten an den in zehnfach vergrössertem Massstabe nach der Messung von Lorenz und Schultze und nach der unseren gestrichelten und ausgezogenen Kurven beurteilt wird. Die übrigen und auch die hier nicht gezeichneten Kurven der von uns früher gemessenen guten Leiter sind nahezu Grade. Bei näherem Zusehen entgeht freilich nicht, dass sie in Wirklichkeit meist schwach konkav zur Temperaturachse verlaufen; die Zinkchloridkurve ist stark konvex.

2. Die Temperaturkoeffizienten wurden nach der Formel

$$c = \frac{1}{\varkappa_{t_1}} \cdot \frac{\varkappa_2 - \varkappa_1}{t_2 - t_1}$$

berechnet. Wie Fig. 3 zeigt, laufen die Kurven, abgesehen von der des Zinkchlorids, einander ziemlich parallel, woraus man ohne weiteres sieht, dass die Temperaturkoeffizienten mit fallendem Absolutwerte der Leitfähigkeiten zunehmen müssen. Die Berechnung ergibt für die nachstehenden Werte von $\varkappa$ die zugehörigen Temperaturkoeffizienten.

Tabelle 10.

	$\varkappa$	c
$LiCl$	5·94	0·00063
$NaCl$	3·56	0·00060
$CuCl$	3·29	0·00079
KCl	2·19	0·00094
$CdCl_2$	1·925	0·0011
$RbCl$	1·55	0·0013
$CsCl$	1·14	0·00175
$MgCl_2$	1·08	0·0017
$ZnCl_2$	0·143	0·011
	0·0153	0·051
	0·0014	0·068

Diese Zusammenstellung fügt sich gut der allgemeinen Beziehung ein, die vor kurzem W. Biltz[1]) veröffentlichte, wonach nicht nur für Schmelzelektrolyte, sondern auch sonst sehr oft der Temperaturkoeffizient des elektrischen Leitvermögens mit sinkendem Absolutbetrage des Leitvermögens wächst, aber langsamer, als das Leitvermögen sinkt. Der letzte Wert für Zinkchlorid ordnet sich nicht in die an der zitierten Stelle gegebene Tabelle. Ebenso macht dort das Berylliumchlorid eine Ausnahme.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **133**, 306 (1924).

3. Die Kurven für die Alkalimetallchloride liegen in regelmässig immer kleiner werdenden Abständen voneinander. Zu einer zahlenmässigen Prüfung sind vielleicht die molekularen Leitfähigkeiten bei vergleichbaren Temperaturen, also bei den Schmelzpunkten geeigneter, die sich aus den vorstehend berechneten Tabellen extrapolieren lassen. Diese Zahlen sind den Atomgewichten und den Atomräumen der Metalle antibat. Dasselbe Ergebnis verzeichneten wir neulich[1]) unter anderem für die geschmolzenen Alkalimetallnitrate; das ist von Bedeutung für die Theorie der Lösungen; denn in Lösung ordnen sich die Leitfähigkeiten ganz anders, wie kaum zu bezweifeln ist, infolge von Ionenhydratation. Um die Vorstellung, die Querschnitte der Kationen in Schmelzen wirkten auf ihre Beweglichkeit verringernd, zu fixieren, sind im nachfolgenden die Produkte von μ im Schmelzpunkte und dem Atomvolumen$^{2/3}$ der Kationen genommen.

	μ_{t_s}	v	$\mu_{t_s} \cdot v^{2/3}$
LiCl	166	13·0	0·92
NaCl	133·5	23·7	1·10
KCl	102	45·4	1·30
RbCl	82	56·2	1·20
CsCl	66·5	71	1·14

Hierdurch soll nicht ausgesagt werden, dass aus der Ähnlichkeit der Produkte in der letzten Spalte eine Begründung für die Brauchbarkeit besagter Vorstellung abzuleiten wäre. Bemerkenswert ist, dass die Produkte für Erdalkalimetallchloride auch Werte von etwas über 1 geben, dass sich aber für *AgCl*, $CdCl_2$ und $BiCl_3$ viel kleinere Produkte berechnen. Zweifellos sind die zuletzt genannten Salze unvollkommener dissoziiert, als die ersteren. Beim Silberchlorid ist nach neuen Ausführungen von Born eine sehr enge Zugehörigkeit von Anion und Kation anzunehmen.

4. Die Arbeit war unternommen worden, um möglichst alle Elemente in der Anordnung des periodischen Systems an dem Leitvermögen ihrer Chloride vergleichen zu können. Dieser Vergleich ist in einer in der Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie veröffentlichten Arbeit[2]) mit Hilfe des damaligen Materials vor kurzem angestellt worden.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **133**, 304 (1924).
[2]) **133**, 316 (1924).

Nunmehr liegen die ersten Gruppen des Systems ziemlich lückenlos vor und bieten das folgende Bild:

Tabelle 11.

I	II	III
HCl $2 \cdot 10^{-7}$		
	$BeCl_2$ $7 \cdot 10^{-4}$	BCl_3 Nichtleiter
$LiCl$ 5·86		
$NaCl$ 3·56	$MgCl_2$ 1·02	$AlCl_3$ Nichtleiter
KCl 2·13	$CaCl_2$ 1·9	$ScCl_3$ 0·5
$CuCl$ 3·27	$ZnCl_2$ ca. $5 \cdot 10^{-4}$	$GaCl_2$ guter Leiter
		$GaCl_3$ zieml. gut. Leiter
$RbCl$ 1·47	$SrCl_2$ 1·9	YCl_3 —
$AgCl$ 3·76	$CdCl_2$ 1·92	$JnCl_2$ guter Leiter
$CsCl$ 1·12	$BaCl_2$ 1·7	$LaCl_3$ 1·2
$AuCl$ nicht unzersetzt schmelzbar	$HgCl_2$ $8 \cdot 10^{-4}$	$TlCl$ 1·08

Die bei den Formeln der Salze stehenden Zahlen bedeuten die spezifischen Leitfähigkeiten im Schmelzpunkte oder sehr nahe am Schmelzpunkte. Gegenüber der früheren Tabelle sind fast alle Werte mehr oder weniger verändert, teils durch Einbeziehung der neu gemessenen Salze, teils durch Korrektur der älteren Werte oder durch Extrapolation auf den Schmelzpunkt. Bei $ScCl_3$ und $LaCl_3$ wurde eine Erhöhung der älteren Werte um 10% vorgenommen (vgl. S. 323 dieser Arbeit). Man erkennt sehr deutlich den Sprung zwischen schlechten und guten Leitern, der durch die stark ausgezogene Linie gekennzeichnet ist. Den Folgerungen, die früher hieraus gezogen wurden, ist zunächst nichts anderes hinzuzufügen, als die sehr auffallende Beziehung, die sich nunmehr ausserdem zwischen dem Beryllium, dem Zink und dem Quecksilber ergibt. Die Zugehörigkeit des Berylliumchlorids zum Zinkchlorid hatte sich schon in den Temperaturkoeffizienten geäussert. Nach je zwei Perioden treffen wir an korrespondierenden Stellen die Chloride mit der Leitfähigkeit der Grössenordnung 10^{-4}, welche Grössenordnung sonst im System überhaupt nicht vorkommt. Das Cadmium unterbricht, nach diesem Kriterium zu urteilen,

diese Elementenfolge ebenso, wie das Magnesium. Über die Zugehörigkeit aller fünf Elemente hat sich vor kurzem P. Pfeiffer[1]) geäussert, der Beryllium und Magnesium nicht als niedere Homologe den Erdalkalimetallen, sondern dem Zink, Cadmium und Quecksilber zuzählt. Dass das geringe Leitvermögen des Quecksilberchlorids nicht mehr isoliert dasteht, hat etwas physikalisch-chemisch Befriedigendes. Zur weiteren Prüfung bieten die räumlichen Beziehungen der Salze und ihre Reaktionsfähigkeit Handhaben; hierüber soll in anderem Zusammenhange berichtet werden.

Zum Schlusse möchten wir der Hilfe gedenken, die dieser Arbeit durch die Geschicklichkeit und Sachkunde des hiesigen Glasbläsers, Herrn M. Landgraf's, zuteil wurde.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie **37**, 41 (1924).

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen.

Von

Fritz Lange.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 4. 24.)

Einleitung.

Zur Bestimmung wahrer spezifischer Wärmen bei tiefen Temperaturen wurde von Nernst[1]) und seinen Mitarbeitern ein Verfahren ausgearbeitet, das folgendermassen charakterisiert werden kann: Die zu untersuchende Substanz, die sich gewöhnlich in einem dünnwandigen Kupfer- oder Silberbecher (Kalorimeter genannt) befindet, das durch ein Hochvakuum thermisch isoliert ist, wird elektrisch um ein paar Grade erwärmt (Widerstandsheizung) und die Temperaturerhöhung entweder durch ein Widerstandtsthermometer oder durch ein Thermoelement, das zwischen dem Kalorimeter und einem Bleiblock grosser Wärmekapazität liegt, ermittelt. Von diesen beiden Arten der Temperaturmessung wurde in späterer Zeit vorzugsweise die zweite benutzt, weil sie nach Nernsts Angaben bequemer und schneller zu arbeiten erlaubt als die erste. Da es sich bei späteren Anwendungen dieses Verfahrens zeigte, dass die elektromotorische Kraft des verwandten Thermoelements sich im Laufe der Zeit ziemlich beträchtlich änderte und so unbequeme Nacheichungen erforderlich machte, habe ich in der vorliegenden Arbeit zur Temperaturmessung wieder ein Widerstandsthermometer verwandt.

[1]) Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918, S. 24 ff.

Ziel der Arbeit in bezug auf die Durchbildung der Apparatur war es, einerseits ein für kalorimetrische Messungen möglichst geeignetes Widerstandsthermometer herzustellen, andererseits eine möglichst hohe thermische Isolation des Kalorimeters zu erreichen, indem dasselbe an einem Faden innerhalb eines Messingzylinders (Thermostaten) frei aufgehängt wurde, der immer, auch während einer Heizung, genau auf die Temperatur des Kalorimeters einreguliert wurde (adiabatisches Verfahren). Alle zum Kalorimeter führenden Drähte und seine Aufhängung kommen vom Thermostaten her, der es vollkommen umschliesst; ausserdem sind sowohl Thermostat wie Kalorimeter durch ein Hochvakuum thermisch isoliert, so dass, von den tiefsten Temperaturen abgesehen, die Kalorimetertemperatur stundenlang vollkommen konstant blieb, wenn der Thermostat in dieser Zeit gut einreguliert wurde und die Temperatur des benutzten Kältebades nicht extrem weit von der Kalorimetertemperatur entfernt war.

Beschreibung der Apparatur.

Die zu untersuchende Substanz befindet sich innerhalb des Kalorimeters K (Fig. 1), das aus Kupferblech (0·1 mm) hergestellt ist. Im Kalorimeter befindet sich ferner der Heizkörper H und das Widerstandsthermometer W. Der Heizkörper besteht aus 0·03 mm starkem, umsponnenen Konstantandraht, der auf einen kleinen Kupferblechrahmen aufgewickelt wurde, und hat etwa 1500 Ohm. Bei der Herstellung eines Widerstandsthermometers zu kalorimetrischen Zwecken scheint es mir nun wesentlich zu sein: erstens, dass der Messdraht möglichst schnell die Temperatur seiner Umgebung annimmt, zweitens, dass der Widerstand des Messdrahtes gross ist gegenüber dem der Zuleitungsdrähte — jedenfalls bei Verwendung der Brückenschaltung. Da nun der Zuleitungswiderstand nicht beliebig klein gemacht werden kann, so folgt, dass der Widerstand des Messdrahtes hinreichend gross sein muss. Man könnte hier vielleicht der Ansicht sein, es sei bequemer, anstatt diese Bedingung zu erfüllen, einfach den Widerstand durch den Spannungsabfall und Kompensation zu bestimmen, da hierbei Zuleitungswiderstände eliminiert sind. Dieses Verfahren hätte aber folgende Nachteile:

1. müssen durch den Messdraht Ströme geschickt werden, die schon eine Erwärmung desselben bewirken würden (ein Kompensationsapparat für sehr kleine Spannungen stand nicht zur Verfügung);

2. müsste nicht nur die Spannung am Messdraht, sondern auch die am konstanten Vergleichswiderstand wiederholt kompensiert werden,

da die beiden hier erforderlichen, voneinander unabhängigen Stromquellen für gewöhnlich nicht hinreichend konstant gegeneinander sind. Das wäre natürlich ein bemerkenswerter Nachteil gegenüber der Brückenschaltung, bei der an Stelle der hier erforderlichen Anzahl von Ablesungen nur eine einzige erforderlich ist.

Das benutzte Widerstandsthermometer wurde aus Bleidraht gemacht, weil hier die Abhängigkeit des Widerstands von der Temperatur einen besonders angenehmen Verlauf[1]) zeigt. Der Bleiwiderstand wurde aus „Blei Kahlbaum" hergestellt, aus dem bei erhöhter Temperatur möglichst dünne Drähte gespritzt wurden (etwa 0·03 mm Durchmesser). Es war erforderlich, sehr dünnen Draht zu verwenden, da, wie schon auseinandergesetzt wurde, einerseits ein hoher Widerstand, andererseits ein schneller Wärmeausgleich des Bleithermometers mit seiner Umgebung erstrebt wurde, so dass es also nicht möglich war, mehrere Lagen des Drahtes übereinander zu wickeln. Der Draht, der natürlich mechanisch ausserordentlich empfindlich ist, wurde dann auf einen leichten Kupferblechzylinder gewickelt, dessen Oberfläche mit Seide isoliert war. Die Isolierung der einzelnen Windungen voneinander wurde dadurch erreicht, dass gleichzeitig mit dem Bleidraht ein dünner Zwirnsfaden aufgewickelt wurde, so dass auf dem Kupferblechzylinder abwechselnd immer eine Windung aus Bleidraht und eine aus Zwirn aufeinanderfolgte. Die Wicklung wurde dann mit Seide überzogen, mit Bakelit getränkt und letzteres bei erhöhter Temperatur gehärtet. Die Verwendung von gehärtetem Bakelit erwies sich als sehr vorteilhaft, denn erstens springt es selbst bei den tiefsten Temperaturen nicht von seiner Unterlage ab, zweitens verträgt es relativ hohe Temperaturen, ohne sich zu verändern oder zu erweichen, was für das spätere Altern des Widerstandes sehr wesentlich ist. Fast alle anderen Lacke springen schon bei der Temperatur der flüssigen Luft von ihrer Unterlage vollkommen ab. Nachdem der Bleiwiderstand vollkommen fertiggestellt war, wurde er etwa einen Tag lang bei ungefähr 150° C. gealtert. Hierdurch wurde erreicht, dass er später nicht jene regelmässige Änderung seines Widerstandes aufwies, die man sonst gewöhnlich an Bleiwiderständen findet[2]), und die wohl darauf zurückzuführen ist, dass dieselben entweder eben nicht gealtert wurden, oder aber dass die Alterung des Drahtes vorgenommen wurde, bevor man ihn aufwickelte; da das Aufwickeln einen dünnen Bleidraht naturgemäss stark mechanisch beansprucht, ist es erklärlich, dass da-

[1]) Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 31.
[2]) Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 35.

bei die Wirkung des Alterns wieder verloren geht. Der nach diesem Verfahren hergestellte Bleiwiderstand, der bei den späteren Messungen benutzt wurde und sich durch grosse Stabilität auszeichnete, hatte etwa 550 Ohm.

Später war es möglich, Bleiwiderstände mit den verlangten Eigenschaften in viel bequemerer Weise anzufertigen, indem es gelang, den dünnen Bleidraht mit einer kleinen selbstgebauten Spulmaschine zu umspinnen. Hierbei gewinnt der Draht so an Stabilität, dass er sich nachher sehr bequem verarbeiten lässt. Die Schwierigkeit der Verarbeitung, die darin liegt, dass der Draht beim geringsten Zug zerreisst, wurde hier dadurch behoben, dass zusammen mit dem Bleidraht ein dünner Zwirnsfaden eingesponnen wurde, der die bei der weiteren Verarbeitung auftretenden Zugkräfte dem Bleidraht abnimmt.

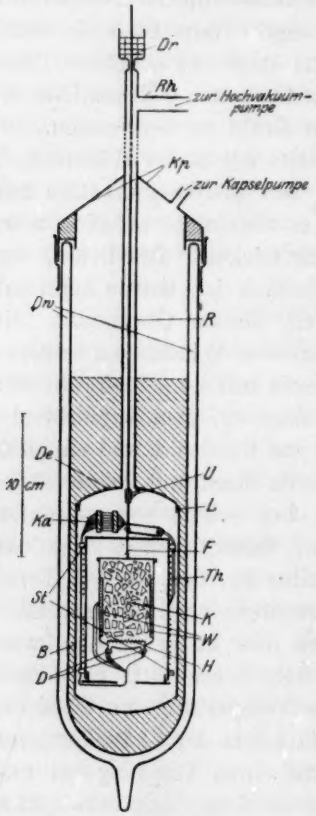


Fig. 1.

Die Zuleitungsdrähte zum Heizkörper und zum Widerstandsthermometer sind bei *D* (Fig. 1) vakuumdicht (Platinbleiglasdurchschmelzung) durch den Boden des Kalorimeters geführt. Die von hier weiter führenden Drähte endigen in einem kleinen Rahmen aus Vulkanfiber — *Ka* —, der nach der Art eines Kammes eine Reihe von Metallstiften trägt. Hier können beim Herausnehmen des Kalorimeters die zu ihm führenden Drähte sehr bequem von ihren Fortsetzungen gelöst werden, die ihrerseits hier in einem Kamm gleicher Art endigen, und dessen Stifte mit den anderen verlötet sind. Das Kalorimeter hängt am Faden *F* frei in dem Thermostaten *Th*, einem Messingzylinder von 1 mm Wandstärke, dessen Bodenfläche ein abschraubbarer Deckel bildet. Der Thermostat trägt auf seiner Aussenseite eine Heizwicklung; ferner liegt zwischen ihm und dem Kalorimeter ein Thermoelement Kupfer | Konstantan. Der Thermostat wird von dem Kupferbecher *B* umschlossen; eine Berührung beider Metallzylinder wird durch die Vulkanfiberstifte *St*

verhindert. Der Becher ist bei *L* (hier wird beim Herausnehmen des Kalorimeters die Umhüllung der Apparatur geöffnet) an den Deckel *De* gelötet, von dem ein dünnwandiges Neusilberrohr *R* nach oben führt, in dem die zum Thermostaten führenden Drähte, die zugleich dessen Gewicht tragen, sich befinden. Diese sind bei *U* mehrfach mit dünnem, blankem Kupferdraht umwickelt, um so einen möglichst grossen Teil des von ihnen nach unten geleiteten Wärmestromes an das benutzte Kältebad abzuleiten, in das bei einer Messung der Kupferbecher eintaucht. Dieses befindet sich in dem Dewargefäss *Dw*, das durch die Messingkappe *Kp* und eine Gummimanschette vakuumdicht verschliessbar ist, und dessen Temperatur so gegebenenfalls durch Abpumpen erniedrigt werden kann. Die äusseren Teile der Apparatur (*B*, *R*, *Kp*) entstammen einem gleichen Zwecken dienenden Apparat von Simon[1]). Die im Neusilberrohr eingeschlossenen Drähte treten bei *Dr* in die Atmosphäre hinaus. Es erwies sich als bequemer, an Stelle der früher verwandten Einzeldurchführungen[1]) dieser Drähte sie alle zusammen herauszuführen. Da es hierbei erwünscht ist, ihre Isolierungen unverletzt zu lassen, besteht so die Gefahr der Vakuumundichtigkeit, denn bei gewöhnlichen Picein- oder Siegellackkittungen zieht das Dichtungsmittel wohl nie ausreichend in die Poren einer Umspinnung hinein. Absolute Dichtigkeit liess sich hier leicht dadurch erreichen, dass zunächst wie gewöhnlich mit Siegellack gedichtet wurde, dann mit einer sehr dünnflüssigen Piceinlösung in Petroläther die Dichtung überschichtet und das Innere der Apparatur gut evakuiert wurde. Die Piceinlösung wird hierbei langsam nach unten durchgesaugt und verschliesst bald alle Poren, da auf der Unterseite der Petroläther im Vakuum sofort verdampft und dann in den Poren festes Picein zurücklässt.

Evakuierbar ist das Innere der Apparatur durch eine Volmersche Quarzstufenstrahlpumpe. Diese steht durch die gläserne Rohrleitung *Rh*, an der sich ein Entladungsrohr befindet, mit dem Neusilberrohr *R* in Verbindung. Das Vorvakuum dieser Pumpe bildet ein 15 Liter fassender Glasballon, der vorher mit derselben Pumpe ausgepumpt werden kann; Vorvakuum ist dann hierbei eine Kapselpumpe.

Die von der Quarzpumpe herrührenden Quecksilberdämpfe wurden mit flüssiger Luft ausgefroren.

---

[1]) Ann. d. Physik **68**, 248 (1922).

Gang der Messungen.

Nachdem die zu untersuchende Substanz in das Kalorimeter eingefüllt war, wurde dasselbe mit Wasserstoff gefüllt, vakuumdicht zugelötet und in die Apparatur gebracht, die dann durch Auflöten des Kupferbechers geschlossen wurde. Bei Messungen oberhalb von 150° abs. war es erforderlich, den Innenraum jetzt erst längere Zeit zu entgasen, da sich anderenfalls das zur Messung erforderliche Vakuum nicht erreichen liess. Vor Beginn der Messungen wurde derselbe mit reinem Wasserstoff gefüllt und der Kupferbecher in das zu benutzende Kältebad getaucht, dessen Temperatur dann vom Kalorimeter in etwa einer halben Stunde wegen der Wärmeleitfähigkeit der Wasserstofffüllung angenommen wurde. Nach erfolgter Evakuierung des Innenraums wurde der Thermostat mittels seiner elektrischen Heizung auf die Temperatur des Kalorimeters einreguliert. Das zwischen Kalorimeter und Thermostat liegende Thermoelement erlaubt es, schon Temperaturdifferenzen von der Grössenordnung eines Tausendstel Grads zu erkennen, da die Ablesung an einem Spiegelgalvanometer (Empfindlichkeit 10^{-8} Volt) vorgenommen wurde. Das Kalorimeter liess sich so, wie schon zu Beginn der Arbeit erwähnt wurde, bei nicht gar zu tiefen Temperaturen völlig thermisch isolieren; unterhalb von etwa 35° abs. zeigte sich ein deutlich aufsteigender Temperaturgang. Es macht sich also trotz der doppelten Abgleichung die hier sehr grosse Wärmeleitfähigkeit der Zuleitungsdrähte bemerkbar. Die Gänge sind jedoch nicht so gross, dass sie bei den Messungen als störend empfunden werden; sie lassen sich übrigens auch in diesem Temperaturintervall verkleinern oder beseitigen, indem hier die Temperatur des Thermostaten tiefer gehalten wurde als die des Kalorimeters.

Nachdem mittels des Bleiwiderstandes die Kalorimetertemperatur bestimmt war, wurde sie durch elektrische Heizung ein wenig erhöht und dann wiederum gemessen. Während dieser Heizung wurde der Thermostat entsprechend der Lage der mittleren Temperatur entweder mitgeheizt und so auf Temperaturgleichheit mit dem Kalorimeter gehalten oder seine Temperatur unverändert gelassen. Der nach einer Heizung im Kalorimeter eintretende Temperaturausgleich dauerte etwa 0·5 bis 5 Minuten. Was nun die Grösse der bei einer Heizung zu erzielenden Temperaturdifferenz anlangt, so ist es durch Verwendung des beschriebenen hochohmigen Widerstandsthermometers möglich, noch Temperaturdifferenzen von 0·5° hinreichend genau zu bestimmen. Da nun das Thermoelement hierin auch nicht wesentlich weiterführte, und ausserdem bei der Verwendung eines Widerstandsthermometers in der

angegebenen Weise sowohl die Messungen als auch die Ausrechnung der Ergebnisse einfacher wurde, scheint mir die Verwendung eines Thermoelements in der bisher üblichen Weise keine Vorteile mehr zu bieten. Die erwähnte Inkonstanz des Elements Kupfer | Konstantan dürfte sich wohl umgehen lassen.

Die Messung der elektrischen Heizenergie wurde vorgenommen durch Bestimmung von Spannung, Stromstärke und Zeit; die Ablesungen erfolgten an von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Präzisionsinstrumenten und einer Zehntelsekundenstoppuhr, die beim Ein- und Ausschalten automatisch betätigt wurde. Als Stromquelle diente eine 50 Volt liefernde Akkumulatorenbatterie, die vor jeder Messung konstant gemacht wurde. Die Fehlergrenze der Energiemessung dürfte etwa 0·3% betragen. Die Bestimmung des Bleiwiderstandes wurde durch eine Wheatstonesche Kurbelbrücke der Firma Wolff vorgenommen, welche in Verbindung mit einem Diesselhorstschen Spiegelgalvanometer als Nullinstrument es erlaubte, den Widerstand mit einer Genauigkeit von mindestens 0·01% zu messen. Hierbei braucht der Bleidraht bei jeder Messung insgesamt etwa 2 Sekunden lang mit höchstens 0·5 Milliampère belastet zu werden (es wird eine grössere Zahl sehr kurzer Stromstösse benutzt); die dabei auftretende Joulesche Wärme ist also verschwindend klein. Das Bleithermometer wurde vor den Messungen sowohl mit einem von Born[1]) geeichten Argondampfdruckthermometer als auch mit dem Wasserstoffsiedepunkt verglichen. Entsprechend der Nernstschen α-Regel[2]) ergab sich ein α-Wert von 0·00010 in Übereinstimmung mit Simon[3]), der dasselbe Blei benutzt hatte. Die Fehlergrenze bei der Bestimmung der auftretenden Temperaturdifferenzen dürfte bei tiefen Temperaturen etwa 1%, oberhalb von 150° abs. 1·5% betragen, so dass entsprechend für die einzelnen spezifischen Wärmen ein Maximalfehler von etwa 1·5 bis 2% anzusetzen sein wird.

Die Temperaturbestimmung wurde mit Hilfe der von Eucken und Schwers[4]) berechneten Tabelle der Bleiwiderstandskurve, die sich von 14 bis 90° abs. erstreckt, vorgenommen. Bei den oberhalb dieses Intervalls liegenden Messungen wurden die von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ermittelten Werte[5]) benutzt.

[1]) Ann. d. Physik **69**, 473 (1922).
[2]) Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 29 ff.
[3]) Ann. d. Physik **68**, 251 (1922).
[4]) Verh. d. d. Physik. Ges. **15**, 578 (1913).
[5]) Wärmetabellen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Braunschweig 1919, S. 37 und 38.

Ergebnisse der Messungen.

In den folgenden Tabellen bedeutet:

Tm = Das arithmetische Mittel von Anfangs- und Endtemperatur bei einer Heizung in absoluter Zählung.

ΔT = Die Differenz von Anfangs- und Endtemperatur.

E = Die bei einer Heizung zugeführte Energie.

WC = Die gesamte Wärmekapazität vom Kalorimeter und seiner Füllung.

WCI = Die Wärmekapazität des Kalorimeterinhalts.

cp = Die Wärmekapazität von einem Gramm Substanz.

AW = Die Atomwärme.

$\beta\nu$ = Den Parameter der Debyeschen Funktion.

Hydrochinon[1]. 23·08 g.

Tm	E	WC	WCI	cp
28·1	5·38	0·842	0·725	0·0314
34·6	6·45	1·157	0·962	0·0417
44·1	20·92	1·629	1·285	0·0557
55·3	19·36	2·085	1·576	0·0682
71·0	11·12	2·69	2·00	0·0867
77·8	26·43	2·92	2·175	0·0941
88·1	35·8	3·22	2·365	0·1023
99·3	35·6	3·43	2·53	0·1095
110·1	43·8	3·87	2·80	0·1217
227·7	36·6	6·97	5·18	0·2245
241·5	45·6	7·49	5·65	0·245
274·3	17·24	8·30	6·52	0·283

Chinon. 15·42 g.

Tm	E	WC	WCI	cp
21·95	3·304	0·545	0·465	0·0302
27·9	8·27	0·865	0·731	0·0474
35·6	14·10	1·26	1·035	0·0671
43·9	19·64	1·64	1·26	0·0816
53·95	23·0	1·957	1·43	0·0922
66·0	5·56	2·34	1·66	0·1077
70·2	25·8	2·44	1·71	0·1107
82·9	28·4	2·80	1·94	0·1259
94·0	32·41	3·04	2·06	0·1333
195·2	20·11	4·91	3·26	0·211
203·4	61·7	4·98	3·29	0·213
291·2	52·16	6·70	4·58	0·287

[1] Die Messungen von Hydrochinon sowie die folgenden von Chinon und Chinhydron wurden auf Veranlassung von Herrn Schreiner ausgeführt.

Chinhydron. 11·28 g.

Tm	*E*	*WC*	*WCI*	*cp*
20·5	1·44	0·224	0·152	0·0138
27·6	2·87	0·430	0·298	0·0264
34·4	4·29	0·655	0·437	0·0388
41·0	5·97	0·890	0·557	0·0494
47·8	7·37	1·125	0·692	0·0614
57·0	17·14	1·427	0·844	0·0748
69·5	23·2	1·794	1·063	0·0942
77·2	8·10	1·99	1·187	0·1051
83·7	18·59	2·14	1·269	0·1124
94·5	28·6	2·37	1·376	0·121
107·3	35·1	2·63	1·53	0·1356
157·0	67·1	3·49	2·05	0·1778
194·6	79·4	4·03	2·37	0·210
216·5	102·8	4·35	2·60	0·231
243·4	141·4	4·67	2·82	0·250

Wolfram[1]. 303·7 g.

Tm	*E*	*WC*	*WCI*	*AW*	$\beta\nu$
26·01	4·65	0·467	0·352	0·213	337
32·3	4·96	0·902	0·716	0·434	327
38·8	10·86	1·53	1·24	0·750	325
46·7	21·11	2·42	1·99	1·21	319
54·7	25·1	3·41	2·97	1·80	314
74·4	14·7	5·51	4·73	2·87	309
78·3	30·1	5·87	5·07	3·07	306
84·2	41·8	6·37	5·50	3·33	305
91·1	49·9	6·90	5·95	3·60	305

[1]) Das Präparat, das mir von Herrn Dr. Koref freundlichst zur Verfügung gestellt wurde, enthielt weniger als 0·2% Verunreinigungen.

Jod.

Tm	*E*	*WC*	*WCI*	*AW*
		Erste Messreihe		
17·21	2·71	1·09	1·035	1·50
22·25	4·57	1·62	1·525	2·21
25·83	7·82	1·94	1·80	2·61
30·5	12·79	2·40	2·21	3·20
		Zweite Messreihe		
21·75	3·93	1·58	1·47	2·13
25·33	7·55	1·95	1·81	2·62
30·1	14·82	2·37	2·18	3·16
36·9	20·9	2·86	2·56	3·72
44·4	24·9	3·29	2·83	4·10
51·95	27·3	3·68	3·09	4·48

Tm	*E*	ΔT	*AW*
	Dritte Messreihe		
9·86	0·235	0·657	0·466
10·85	0·416	0·885	0·564
10·40	0·368	0·908	0·507
11·97	0·716	1·12	0·701
13·06	0·519	0·721	0·844

Die Messungen wurden vorgenommen an 87·58 g reinstem Jod von Kahlbaum. Die dritte Messreihe wurde mittels der von Simon und dem Verfasser angegebenen Apparatur ausgeführt[1]).

Graues Zinn 67·49 g.

Tm	*E*	*WC*	*WCI*	*AW*
15·5	0·480	0·378	0·340	0·599
18·2	1·254	0·486	0·429	0·755
22·35	3·035	0·684	0·600	1·056
26.8	3·51	0·901	0·781	1·375
31·5	6·23	1·128	0·951	1·675
37·3	9·66	1·400	1·14	2·00
44·9	14·06	1·74	1·34	2·36
52·3	14·12	2·10	1·59	2·80
59·3	17·63	2·32	1·79	3·14
69·5	36·9	2·81	2·09	3·67
92·5	25·3	3·48	2·51	4·42
102·6	47·6	3·75	2·69	4·73
283·7	16·55	5·47	3·48	6·13

[1]) Simon und Lange, Zeitschr. f. Phys. **15**, 312—321 (1923).

Das graue Zinn wurde nach den von Cohen gegebenen Vorschriften[1]) aus „Zinn Kahlbaum“ hergestellt.

Weisses Zinn.

Tm	*E*	*WC*	*WCI*	*AW*
		Erste Messreihe		
22·4	6·14	1·89	1·80	1·27
26·9	10·91	2·79	2·68	1·87
32·7	25·6	3·64	3·54	2·48
40·9	48·6	4·67	4·35	3·04
42·5	10·25	4·93	4·58	3·21
48·0	48·7	5·47	5·03	3·53
56·7	53·5	6·36	5·79	4·06
92·5	67·6	8·40	7·43	5·21
101·1	78·5	8·75	7·70	5·40
286·3	36·9	10·95	8·95	6·27

Tm	*E*	*⊿T*	*AW*
	Zweite Messreihe		
9·60	0·199	0·544	0·206
10·60	0·433	0·883	0·266
11·72	0·691	1·021	0·346
12·64	0·478	0·540	0·435
13·31	0·583	0·562	0·477

Zu den Messungen wurden 169·23 g „Zinn Kahlbaum“ verwandt. Die zweite Messreihe wurde wie die dritte Messreihe beim Jod mit der dort erwähnten Apparatur ausgeführt.

Besprechung der Messungsergebnisse.

Die spezifischen Wärmen von Hydrochinon, Chinon und Chinhydron zeigen jenen der Temperatur ungefähr proportionalen Verlauf, den man nach Simon[2]) allgemein von organischen Substanzen zu erwarten hat.

Bei der spezifischen Wärme des Wolframs ist es bemerkenswert, dass — wie aus den $\beta\nu$-Werten der Tabelle ersichtlich ist — ihr Verlauf im untersten Temperaturgebiet steiler ist als einer Debyeschen Funktion entspricht. Der aus der Lindemannschen Schmelzpunktsformel ermittelte $\beta\nu$-Wert 278 stimmt mit den Messungen hinreichend überein.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 588 (1900).

[2]) Loc. cit., S. 267 ff.

Unter Benutzung der gemessenen spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen, der von Worthing[1]) angegebenen bei hohen Temperaturen und der Dampfdruckmessungen von Langmuir[2]) ist es jetzt möglich, die chemische Konstante des Wolframs mit ziemlicher Genauigkeit zu berechnen. Ihre früher vorgenommene Berechnung von Egerton[3]) ist seinen Angaben nach sehr unsicher, da ihm keine zuverlässigen Messungen der spezifischen Wärme zur Verfügung standen.

Die „wahre chemische Konstante" eines einatomigen Dampfes ergibt sich aus der Gleichung:

$$\log p = \frac{\lambda_0}{4{\cdot}571\,T} + 2{\cdot}5 \log T - \frac{1}{4{\cdot}571} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \cdot \int_0^T c \cdot dT + C^4). \quad (1)$$

Hierin bedeutet: T die abs. Temperatur, p den Druck des gesättigten Dampfes in Atmosphären, λ_0 die Verdampfungswärme beim abs. Nullpunkt, c die spezifische Wärme des Kondensats und C die chemische Konstante.

Nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung ergibt sich aus den gemessenen Dampfdrucken (nach Langmuir die Verdampfungswärme bei 2700° abs.

$$\lambda_{2700} = 213030 \text{ cal.}$$

Aus der Beziehung:

$$\lambda_T = \lambda_0 + 2{\cdot}5\,RT - \int_0^T c \cdot dT$$

ergibt sich

$$\lambda_0 = 216600 \text{ cal.},$$

wenn für das Integral der obigen Gleichung der durch graphische Integration ermittelte Wert von 18020 cal. eingesetzt wird.

Wendet man die Gleichung (1) auf das Sublimationsgleichgewicht bei 2700° abs. an, so ergibt sich hieraus

$$C = 4{\cdot}30,$$

wenn für das Doppelintegral der Gleichung (1) der wiederum graphisch ermittelte Wert von 15·41 cal. gesetzt wird.

Die von Langmuir zu den Dampfdruckmessungen benutzte Temperaturskala ist durch den Wolframschmelzpunkt, den er bei 3540° abs.

---

[1]) Abstract-Bulletin of Nela Research Laboratory of Gen. El. Comp. Vol. I, Nr. 3.
[2]) Physik. Zeitschr. **14**, 1273 (1913).
[3]) Phil. Mag. **39**, 1 (1920).
[4]) Nernst, Theoretische Chemie, 8—10. Aufl., 1921, S. 805.

findet, kontrollierbar. Da nach neueren Messungen von Henning und Heuse[1]) der Wolframschmelzpunkt zu 3640 ± 50° abs. ermittelt wurde, ein Ergebnis mit dem sowohl Messungen von Pirani und Alterthum[2]) als auch spätere von Langmuir[3]) gut übereinstimmen, liegt also hier eine Abweichung von etwa 100° vor. In einer späteren Veröffentlichung gaben Langmuir und Mackey[4]) den Platinschmelzpunkt in derselben hier benutzten Temperaturskala an. Er weicht von den neuesten Bestimmungen, (Physikalisch-Technische-Reichsanstalt 1916), deren Maximalfehler 5° beträgt, um 13° ab. Die absolute Temperatur entnahm Langmuir in seiner Arbeit der Formel:

$$T = \frac{11230}{7{\cdot}029 - \log H'}$$

in der H die Flächenhelligkeit des benutzten, verdampfenden Wolframdrahtes bedeutet. Nimmt man an, dass der funktionelle Zusammenhang von T und H durch eine Gleichung von der Form der von Langmuir benutzten Beziehung gegeben ist, die leicht aus der Planckschen Strahlungsformel durch Vereinfachung folgt, so liegt es nahe, die Konstanten jener Gleichung so zu bestimmen, dass aus ihr für die gemessenen Helligkeiten am W- und Pt-Schmelzpunkt, die sich aus der obigen Gleichung berechnen lassen, die richtigen, dazu gehörigen Temperaturen folgen. Man erhält so die Gleichung:

$$T' = \frac{11000}{6{\cdot}88 - \log H}.$$

Durch Eliminieren von H aus beiden Gleichungen folgt:

$$T = \frac{T' \cdot 11230}{T' \cdot 0{\cdot}154 + 10986}.$$

Hiernach entspricht $T = 2700$, der Temperatur, die wir bei der Berechnung der chemischen Konstante zugrunde legten, ein $T' = 2740$. Die Verdampfungswärme, die durch die Gleichung:

$$\lambda_T = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}$$

gegeben ist, ergibt sich jetzt durch Einführung von T':

$$\lambda'_{T'} = RT'^2 \cdot \frac{d \ln p}{dT} \cdot \frac{dT}{dT'},$$

also ist:

[1]) Zeitschr. f. Physik **16**, 63 (1923).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 5 (1923).
[3]) Phys. Rev. **7**, 311 (1916), Anmerkung.
[4]) Phys. Rev. **4**, 377 (1914).

$$\lambda'_{T'} = \lambda_T \cdot \left(\frac{T'}{T}\right)^2 \cdot \frac{dT}{dT'}$$

und durch Einsetzen der Zahlen folgt:

$$\lambda'_{2740} = 207100 \text{ cal.},$$

und hieraus:

$$\lambda'_0 = 212000 \text{ cal.}$$

Geht man jetzt mit dem ermittelten Wert von λ_0 und $T = 2740$ in Gleichung (1) ein, so ergibt sich:

$$C = 3{\cdot}68 \pm 0{\cdot}72.$$

Die angegebene Fehlergrenze von 0·72 ist unter der Voraussetzung berechnet, dass erstens eine Temperaturentstellung von der Grösse der an der Langmuirschen Skala angebrachten Korrektur noch möglich ist, und dass zweitens die spezifische Wärme bis zu 3% unsicher ist. Dass die bekannte Erscheinung der Zerstäubung von Wolframdrähten durch okkludierte Gase, die in den elektrischen Metallfadenlampen auftritt, die Langmuirschen Dampfdruckmessungen entstellt haben könnte, ist wohl ausgeschlossen, denn die Erscheinung tritt nur ein, wenn die Drähte sehr oft erwärmt und abgekühlt werden; bei der Ausführung der Dampfdruckmessungen, bei denen die Gewichtsabnahme von im Hochvakuum erhitzten Drähten bestimmt wurde, war das natürlich nicht erforderlich. Die Bestimmung des Dampfdrucks ist wohl so genau, dass ihre Unsicherheit bei der Berechnung der Fehlergrenze der chemischen Konstante unberücksichtigt bleiben kann.

Die Abweichung gegen den quantentheoretischen Wert: $C = 1{\cdot}81$ liegt also ausserhalb der Fehlergrenze.

Beim einatomigen Joddampf wurde von Nernst[1]) die Abweichung der chemischen Konstante vom theoretischen Wert im wesentlichen auf die Unsicherheit der spezifischen Wärme im Temperaturgebiet von 20 bis 30° abs. zurückgeführt; die Messungen[2]) ergaben hier Werte, die sehr starke Schwankungen zeigten und im Mittel viel zu hoch lagen, was von Günther[3]) auf eine langsam verlaufende, allotrope Umwandlung zurückgeführt wurde. In der vorliegenden Arbeit wurden diese Messungen wiederholt, weil es bei der benutzten Apparatur möglich schien, die Umwandlungswärme zu bestimmen und so die Sachlage zu klären.

---

[1]) Grundlagen usw., S. 151.

[2]) Nernst, Ann. d. Physik **36**, 395 (1911) und Günther, Ann. d. Physik **51**, 828 (1916).

[3]) Ann. d. Physik **51**, 828 (1916).

Hierbei wurden nach dem Vorgange Günthers zunächst zwei Messreihen angefertigt; bei der ersten wurde das Jod möglichst schnell abgekühlt und sofort seine spezifische Wärme bestimmt, während es bei der zweiten vor der Messung etwa 3 Stunden auf der Temperatur des normal siedenden flüssigen Wasserstoffs (20·3°) gehalten wurde. Während bei den Güntherschen Messungen die im zweiten Fall gefundenen Werte etwa doppelt so gross sind wie die der ersten Messreihe (Entstellung durch die Umwandlungswärme) stimmten bei mir beide Messreihen ausgezeichnet überein, obwohl ich im zweiten Falle das Jod wesentlich länger auf der Temperatur des Wasserstoffsiedepunktes gehalten habe, als Günther das tat. Später wurde noch eine dritte Messreihe mit der schon erwähnten Apparatur angefertigt, die es erlaubt, spezifische Wärmen in dem Intervall 9 bis 14° abs. zu messen. Es ergaben sich dabei Werte, die gut an die der beiden anderen Messreihen anschlossen. Diese Übereinstimmung ist besonders wertvoll, weil die beiden sich hier kontrollierenden Verfahren nach sehr verschiedenen Methoden arbeiten. Günther hatte ferner beobachtet, dass Jod, das längere Zeit sich in flüssigem Wasserstoff befunden hatte, eine deutliche Farbänderung zeigte, was er ebenfalls mit der erwähnten Umwandlung in Zusammenhang brachte. Ich habe diesen Versuch wiederholt und dabei dieselbe Farbänderung gefunden. Es war nun von Interesse, bei welcher Temperatur sie zurückging; nur wenn das in demselben Gebiet der Fall war, in dem die Güntherschen Messungen ihre Anomalien zeigten, konnten beide Tatsachen in Zusammenhang stehen. Es zeigte sich nun, dass die Farbänderung bei viel zu hohen Temperaturen zurückging, nämlich genau beim Eisschmelzpunkt. Damit ist auch gleich die Erklärung gegeben, dass es sich bei der Farbänderung um Spuren von Wasser handelt, die als Verunreinigung im Jod enthalten sind oder aus der Atmosphäre stammen und die dann unter dem Einfluss der tiefen Temperatur sich auf der Oberfläche der Kristalle und des sie umschliessenden Glasröhrchens niederschlagen und so unter gleichzeitiger Lösung geringer Jodmengen die beobachtete hellbraune Färbung hervorrufen. Auch Herr Dr. Günther hält diese Erklärung nach freundlicher persönlicher Mitteilung jetzt für wahrscheinlich.

Die Möglichkeit der Umwandlung lässt sich natürlich auf Grund der mitgeteilten Tatsachen nicht bestreiten; ihr Eintritt könnte ja von irgendwelchen schwer kontrollierbaren Zufälligkeiten abhängen. Jedenfalls scheint es sicher, dass die spezifische Wärme einer Jodmodifikation in dem Intervall von 9° abs. bis Zimmertemperatur bekannt

ist, worauf es für die folgende Berechnung der chemischen Konstante allein ankommt.

Die chemische Konstante des zweiatomigen Joddampfes ergibt sich aus der Gleichung:

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4{\cdot}571 \cdot T} + \frac{7}{2}\log T + \frac{1}{4{\cdot}571}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (C_s - 2c)\,dT + C. \qquad (2)$$

Die Bedeutung der Buchstaben ist hierin dieselbe wie in Gleichung (1). C_s bedeutet den Teil der spezifischen Wärme des Joddampfes, der auf die Schwingungen der Jodatome im Molekül zurückzuführen ist; es wurde für ihn nach Wohl[1]) eine Einsteinfunktion mit der charakteristischen Temperatur $\vartheta = 872$ und einem Freiheitsgrad angesetzt. Die Dampfdrucke wurden den Messungen von Baxter, Hickey und Holmes[2]) entnommen. Für $T = 308{\cdot}3$ ergibt sich nach Stern[3]) aus ihnen die Verdampfungswärme zu 14780 ± 150 cal. Hieraus folgt dann:

$$\lambda_0 = \lambda_{308{\cdot}3} - \frac{7}{2}\cdot R \cdot 308{\cdot}3 + \int_0^{308{\cdot}3}(c - C_s)\,dT = 15904 \pm 165 \text{ cal.}$$

Legt man $T = 280{\cdot}7$ als Temperatur zugrunde, so ergibt sich durch Einsetzen in Gleichung (2):

$$C = 0{\cdot}92 - 5 - 8{\cdot}56 + 12{\cdot}39 \pm 0{\cdot}13 + 3{\cdot}62 \pm 0{\cdot}07 = 3{\cdot}37 \pm 0{\cdot}20.$$

Hieraus würde dann nach Wohl[4]) auf Grund der Bodensteinschen Messungen über das Dissoziationsgleichgewicht die chemische Konstante für den einatomigen Zustand zu $2{\cdot}05 \pm 0{\cdot}24$ folgen gegenüber dem Wert aus der Stern-Tetrodeschen Formel von 1·55.

Auf Grund der neuen spezifischen Wärmemessungen wurde ferner die gesamte und die freie Energie des Jods neu berechnet und tabelliert:

In der Tabelle bedeutet: Cp die Wärmekapazität eines Grammatoms Jod, $U_0 - U$ seinen Energieinhalt und $A - A_0$ seine freie Energie.

Die spezifischen Wärmemessungen an weißem und grauem Zinn wurden vorgenommen, um unter Benutzung der von Broensted[5]) bestimmten Wärmetönung der Umwandlung weisses Zinn — graues Zinn und der Umwandlungstemperatur, das Nernstsche Wärmetheorem an der Zinnumwandlung prüfen zu können.

---

[1]) In einer demnächst erscheinenden Arbeit.
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 127 (1907).
[3]) Ann. d. Physik **44**, 497 (1914).
[4]) In einer demnächst erscheinenden Arbeit.
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 479 (1914).

T	Cp	U_0-U	$A-A_0$
10	0·47	1·25	0·4
20	1·88	12·7	5·3
30	3·13	38·0	19·2
40	3·88	73·8	43·4
50	4·40	115·3	77·4
60	4·80	161·7	120
70	5·13	212	171
80	5·36	264	229
90	5·50	319	294
100	5·56	374	365
110	5·62	430	442
120	5·66	487	523
130	5·71	544	610
140	5·78	601	701
150	5·83	659	796
160	5·90	717	895
170	5·95	776	998
180	6·00	836	1103
190	6·08	896	1214
200	6·15	956	1327
210	6·20	1018	1442
220	6·26	1079	1562
230	6·33	1142	1684
240	6·37	1204	1807
250	6·40	1268	1932
260	6·45	1332	2062
270	6·50	1397	2195
280	6·55	1462	2327
290	6·60	1527	2465
300	6·65	1594	2600

Die gefundenen Werte sind in beiden Fällen um einen nennenswerten Betrag verschieden gegenüber den Broenstedschen Messresultaten. Nun aber dürfen die hier mitgeteilten Werte vom weissen Zinn als sehr gesichert gelten, weil beide Messreihen (mit verschiedenen Apparaturen) gut aneinander anschliessen und bei höheren Temperaturen eine gute Übereinstimmung besteht sowohl mit den Messungen von Behn[1]) als auch denen von Jäger und Diesselhorst[2]). Es ist also anzunehmen, dass die Messungen von Broensted durch einen systematischen Fehler entstellt sind.

Die Prüfung des Nernstschen Wärmesatzes an der Zinnumwandlung hatte noch ein Interesse trotz der erwähnten Broenstedschen Arbeit[3]), die dasselbe Ziel verfolgte, weil seine hier erreichte gute Bestätigung im wesentlichen auf einer recht willkürlichen Extrapolation der spezifischen Wärmemessungen beruhte.

[1]) Ann. d. Physik (4) **1**, 257 (1900).
[2]) Wiss. Abh. P.-T.R. **3**, 269 (1900).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 479 (1914).

Nach dem zweiten und dritten Hauptsatz der Thermodynamik ergibt sich die Beziehung:

$$\frac{Q}{T_u} = \int_0^{T_u} \frac{c}{T} \cdot dT,$$

in der Q die Wärmetönung der Umwandlung, T_u die Umwandlungstemperatur und c die Differenz der spezifischen Wärme von weissem und grauem Zinn bedeuten.

In Fig. 2 ist $\frac{c}{T}$ als Funktion von T aufgetragen; der von der

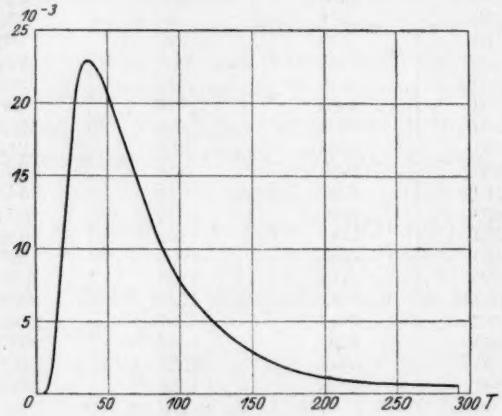


Fig. 2.

Kurve und der Abszisse eingeschlossene Flächeninhalt stellt das in der angeführten Gleichung auftretende Integral dar. Man sieht aus der Figur, wie wesentlich die Kenntnis von c im Gebiet von 0—80° ist, das Broensted nicht zugänglich war. Der Wert des Integrals ergibt sich aus den Messungen zu 1·749, während $\frac{Q}{T}$ den Wert hat: 1·79.

Berechnet man aus der Differenz der spezifischen Wärme von weissem und grauem Zinn $U_0 - U$ und $A - A_0$, so ergeben sich die Werte:

T	$U_0 - U$	$A - A_0$
20	1·1	0·2
40	13·6	5·3
60	33·9	19·0
80	54·1	39
100	71·0	65
150	100	140
200	117	221
250	128	307
292	136	381

Hieraus ergibt sich unter Benutzung der von Broensted ermittelten Umwandlungswärme von 522·5 cal. für $T = 292$ die Umwandlungstemperatur zu $T = 295$. Der Verlauf der U- und A-Kurve ist in Fig. 3 graphisch dargestellt.

Was nun die Genauigkeit der Bestätigung des Wärmesatzes anlangt, so liegt die bei der ersten Rechnung sich ergebende Differenz zwischen dem Wert des Integrals und dem von $\frac{Q}{T_u}$ von 2·3% voll-

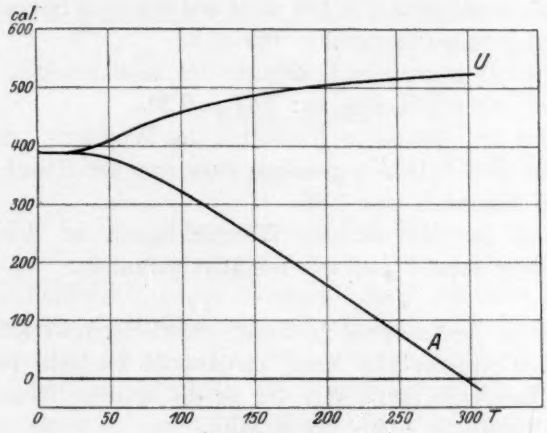


Fig. 3.

kommen innerhalb der Messfehler, denn das Integral ist mit einem Maximalfehler von etwa 6% behaftet, gemäss der Genauigkeit der spezifischen Wärmemessungen, während Q bis zu 1·5% unsicher sein dürfte.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Substanzen lässt sich nur die spezifische Wärme des Wolframs einigermassen durch eine Debyesche Funktion darstellen. Besonders bemerkenswert ist die Nichtdarstellbarkeit des grauen Zinns durch eine Debye-Funktion, das nach dem röntgenographischen Befund[1]) regulär sein soll. Wie gross diese Abweichung ist, geht daraus hervor, dass seine spezifische Wärme gut dargestellt werden kann durch die Summe:

$$^3/_4 \text{ Deb. } 280 + {}^1/_4 \text{ Deb. } 76 + 0{\cdot}00012\, T^{5/2}.$$

[1]) A. J. Bijl, N. H. Kolkmeyer, Proc. Roy. Acad. Amsterdam **21**, 501 (1919); 1, 754 (1920).

Zusammenfassung.

1. Es wird ein adiabatisches Verfahren zur Bestimmung wahrer spezifischer Wärmen ausgearbeitet, bei dem die Energiezuführung durch elektrische Heizung, die Temperaturmessung durch ein Bleiwiderstandsthermometer erfolgt.

2. Es wird mit dieser Apparatur der Verlauf der spezifischen Wärme von Hydrochinon, Chinon, Chinhydron, Wolfram, weissem und grauem Zinn bestimmt.

3. Es wird bei weissem Zinn und Jod der Verlauf der spezifischen Wärme zwischen 9 und 14° abs. mit der von Simon und dem Verfasser angegebenen Apparatur ermittelt.

4. Es wird die chemische Konstante des zweiatomigen Joddampfes neu berechnet; sie ergibt sich zu: $3{\cdot}37 \pm 0{\cdot}20$.

5. Es wird die chemische Konstante des Wolframs berechnet; sie ergibt sich zu: $3{\cdot}68 \pm 0{\cdot}72$ gegenüber dem aus der Stern-Tetrodeschen Formel folgenden von 1·81.

6. Es wird das Nernstsche Wärmetheorem an der allotropen Zinnumwandlung geprüft und gut bestätigt gefunden.

Ich verdanke die Anregung zu dieser Arbeit Herrn Prof. Dr. Nernst. Herrn Prof. Dr. Bodenstein habe ich sowohl für sein Interesse als auch für die Bereitwilligkeit, mit der er die erforderlichen Mittel des Instituts zur Verfügung stellte, zu danken.

Besonders unterstützte mich in freundlichster Weise Herr Dr. Simon sowohl durch wertvolle Ratschläge als auch bei der Ausführung einiger Messungen.

Der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G. möchte ich hiermit meinen verbindlichsten Dank dafür aussprechen, dass sie die in dieser Arbeit benötigten beträchtlichen Mengen flüssiger Luft unentgeltlich zur Verfügung stellte.

Physik.-Chem. Institut der Universität Berlin.

Über das System Chromoxyd, Chromhydroxyd, Chromit, Natronlauge[1].

Von

Erich Müller.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 4. 24.)

In der Zeitschr. f. angew. Chemie[2]) habe ich eine vorläufige Mitteilung über die Löslichkeit von Chromoxyd und Chromhydroxyd in starken Natronlaugen gemacht, die als wesentliches Ergebnis die Tatsache enthielt, dass oberhalb einer bestimmten Laugenkonzentration eine Umwandlung in chrom(3)saures Natrium erfolgte, welches sich in kristallisierter Form ausschied.

Die Gleichgewichte, welche sich beim Schütteln von überschüssigem Chromoxyd oder Chromhydroxyd mit Laugen verschiedener Konzentration einstellen, wurden durch ein idealisiertes Diagramm von der Gestalt der Fig. 1 zur Darstellung gebracht, in welchem die in Lösung gegangene Menge Chrom als Funktion der Konzentration der Natronlauge gegeben ist.

Die einzelnen Kurven sollten entsprechen:

AF:	Gleichgewicht	Oxyd | Lösung
CE:	„	Hydroxyd | Lösung
GH:	„	Chromit | Lösung.

Sie schneiden sich in den Punkten

D:	Gleichgewicht	Hydroxyd | Chromit | Lösung
B:	„	Oxyd | Chromit | Lösung

[1]) Nach Versuchen von Walter Gellendien und Max Clauss in ihren Dissertationen. Dresden 1922 u. 1923.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie **35**, 557.

und diese letzten Punkte sollten die Umwandlungspunkte Hydroxyd | Chromit und Oxyd | Chromit vorstellen.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass das Hydroxyd oder Oxyd im Überschuss mit Natronlauge verschiedener Konzentration in Resistenzglasflaschen geschüttelt wurde. Von Zeit zu Zeit wurde eine Probe der entstandenen, stark getrübten Flüssigkeit in ein kleines Glas gefüllt und hierin geschleudert. Sie schied sich dabei in eine klare grüne Lösung und in einen Bodenkörper. In ersterer wurde, nachdem sie noch durch einen Neubauertiegel filtriert worden war, das

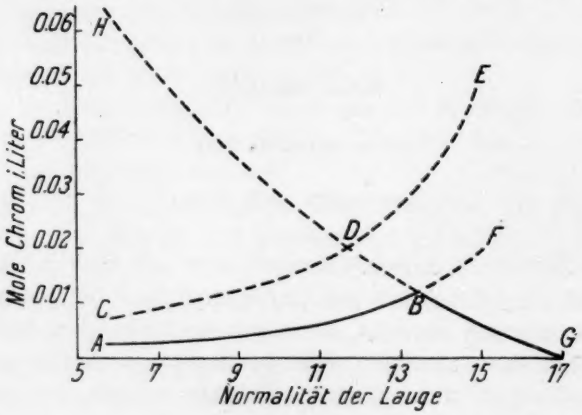


Fig. 1.

Chrom durch Fällen als Oxyd, in letzterem der Wassergehalt bestimmt. Der Niederschlag wurde zu dem Ende bis zur Alkalifreiheit gewaschen und im Exsikkator über konz. H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der dann beim Glühen auftretende Gewichtsverlust wurde als der Wassergehalt angesprochen. Zu den ersten Versuchen, welche zu der in dem Kurvenbild ausgedrückten Ansicht führten, wurde ein heiss mit NH_3 gefälltes Hydroxyd verwendet, welches angenähert die Zusammensetzung $Cr_2O_3 6H_2O$ besass mit 39·6 % Cr und 40·92 % H_2O (statt 40·0 und 41·38, nach Trocknen über konz. H_2SO_4). Die damit erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Aus Tabelle 1 ersieht man die Abhängigkeit der Löslichkeit des Hydroxydes von der Laugenkonzentration. Es zeigt sich hierbei noch eine besondere Abhängigkeit der Löslichkeit von der Zeit, indem sie zunächst — mit Ausnahme von Versuch 1 — mit dieser zunimmt, um dann wieder abzunehmen. Darauf ist später noch zurückzukommen.

Tabelle 1.
Löslichkeit von Chromhydroxyd
in Natronlauge verschiedener Konzentration. 18° C.

Versuch Nr.	1		2		3	
Normalität des *NaOH*	4·9		8·1		9·5	
	Schüttelzeit Std.	Mole *Cr*/Liter	Schüttelzeit Std.	Mole *Cr*/Liter	Schüttelzeit Std.	Mole *Cr*/Liter
	23	0·0002	27	0·0265	21	0·042
	48	0·0039	52	0·0407	45	0·124
	72	0·0100	75	0·1190	93	0·095
	192	0·0150	171	0·0629	165	0·093
	312	0·0160	195	0·0521	237	0·076

Versuch Nr.	4		5		6	
Normalität des *NaOH*	11·8		14·0		17·6	
	Schüttelzeit Std.	Mole *Cr*/Liter	Schüttelzeit Std.	Mole *Cr*/Liter	Schüttelzeit Std.	Mole *Cr*/Liter
	5	0·0065	8	0·079	2	0·055
	23	0·0610	24	0·136	24	0·088
	48	0·1000	31	0·138	30	0·019
	72	0·1370	50	0·154	47	0·015
	120	0·0810	73	0·161	143	0·015
	144	0·0800	146	0·182		
	240	0·0800	291	0·173		
			315	0·143		

In Tabelle 2 sind die maximalen und die Endwerte der Löslichkeit in den Laugen verschiedener Konzentration zusammengestellt. Beide steigen mit der Konzentration der *NaOH* bis 14 norm. an, um dann wieder abzunehmen.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Normalität der Lauge	Mole *Cr* im Liter	
		Maximalwert	Endwert
1	4·9	0·016	0·016
2	8·1	0·119	0·052
3	9·5	0.124	0·076
4	11·8	0·137	0·080
5	14·6	0·182	0·143
6	17·6	0·088	0·015

Die Werte für die Löslichkeit des Oxydes in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration (Tabelle 3) wurden in der Weise gewonnen,

und diese letzten Punkte sollten die Umwandlungspunkte Hydroxyd | Chromit und Oxyd | Chromit vorstellen.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass das Hydroxyd oder Oxyd im Überschuss mit Natronlauge verschiedener Konzentration in Resistenzglasflaschen geschüttelt wurde. Von Zeit zu Zeit wurde eine Probe der entstandenen, stark getrübten Flüssigkeit in ein kleines Glas gefüllt und hierin geschleudert. Sie schied sich dabei in eine klare grüne Lösung und in einen Bodenkörper. In ersterer wurde, nachdem sie noch durch einen Neubauertiegel filtriert worden war, das

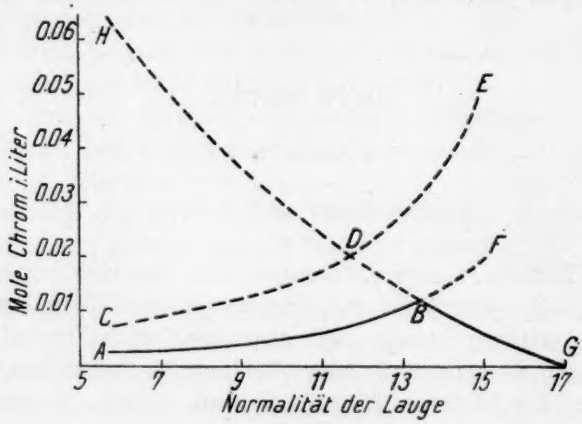


Fig. 1.

Chrom durch Fällen als Oxyd, in letzterem der Wassergehalt bestimmt. Der Niederschlag wurde zu dem Ende bis zur Alkalifreiheit gewaschen und im Exsikkator über konz. H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der dann beim Glühen auftretende Gewichtsverlust wurde als der Wassergehalt angesprochen. Zu den ersten Versuchen, welche zu der in dem Kurvenbild ausgedrückten Ansicht führten, wurde ein heiss mit NH_3 gefälltes Hydroxyd verwendet, welches angenähert die Zusammensetzung $Cr_2O_3\,6H_2O$ besass mit 39·6 % Cr und 40·92 % H_2O (statt 40·0 und 41·38, nach Trocknen über konz. H_2SO_4). Die damit erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Aus Tabelle 1 ersieht man die Abhängigkeit der Löslichkeit des Hydroxydes von der Laugenkonzentration. Es zeigt sich hierbei noch eine besondere Abhängigkeit der Löslichkeit von der Zeit, indem sie zunächst — mit Ausnahme von Versuch 1 — mit dieser zunimmt, um dann wieder abzunehmen. Darauf ist später noch zurückzukommen.

Tabelle 1.
Löslichkeit von Chromhydroxyd
in Natronlauge verschiedener Konzentration. 18° C.

Versuch Nr.	1		2		3	
Normalität des *NaOH*	4·9		8·1		9·5	
	Schüttelzeit Std.	Mole *Cr*/Liter	Schüttelzeit Std.	Mole *Cr*/Liter	Schüttelzeit Std.	Mole *Cr*/Liter
	23	0·0002	27	0·0265	21	0·042
	48	0·0039	52	0·0407	45	0·124
	72	0·0100	75	0·1190	93	0·095
	192	0·0150	171	0·0629	165	0·093
	312	0·0160	195	0·0521	237	0·076

Versuch Nr.	4		5		6	
Normalität des *NaOH*	11·8		14·0		17·6	
	Schüttelzeit Std.	Mole *Cr*/Liter	Schüttelzeit Std.	Mole *Cr*/Liter	Schüttelzeit Std.	Mole *Cr*/Liter
	5	0·0065	8	0·079	2	0·055
	23	0·0610	24	0·136	24	0·088
	48	0·1000	31	0·138	30	0·019
	72	0·1370	50	0·154	47	0·015
	120	0·0810	73	0·161	143	0·015
	144	0·0800	146	0·182		
	240	0·0800	291	0·173		
			315	0·143		

In Tabelle 2 sind die maximalen und die Endwerte der Löslichkeit in den Laugen verschiedener Konzentration zusammengestellt. Beide steigen mit der Konzentration der *NaOH* bis 14 norm. an, um dann wieder abzunehmen.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Normalität der Lauge	Mole *Cr* im Liter	
		Maximalwert	Endwert
1	4·9	0·016	0·016
2	8·1	0·119	0·052
3	9·5	0,124	0·076
4	11·8	0·137	0·080
5	14·6	0·182	0·143
6	17·6	0·088	0·015

Die Werte für die Löslichkeit des Oxydes in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration (Tabelle 3) wurden in der Weise gewonnen,

dass — um die Einstellung eines Gleichgewichtes zu beschleunigen — zunächst auf 100° einen Tag erhitzt und dann noch acht Tage bei Zimmertemperatur geschüttelt wurde. Nach dem Abkühlen änderte sich die Konzentration des Chroms nicht mehr. Auch hier erkennt man ein Anwachsen der Chromkonzentration mit steigender Normalität der Lauge und ein Abfallen oberhalb 14 norm. *NaOH*.

Tabelle 3.
Löslichkeit von Chromoxyd
in Natronlauge verschiedener Konzentration. 18° C.

Versuch Nr.	Normalität der Lauge	Mole *Cr* im Liter
7	7·5	Spur
8	9·0	0·0038
9	11·2	0·0081
10	14·5	0·0205
11	15·8	0·0039
12	16·8	0·0015
13	18·0	Spur

Während des Anstiegs und Abstiegs der Löslichkeit mit steigender Laugenkonzentration sind sowohl beim Hydroxyd wie beim Oxyd die Bodenkörper sehr verschieden nach Aussehen und Verhalten: im ersten Falle sind sie in Wasser unlöslich, amorph und dunkelgrün, im letzten löslich, kristallin und hellgrün. Der wasserlösliche Körper wurde als ein chrom(3)saures Natrium erkannt.

Grössere Mengen dieses Chromites wurden in der Weise hergestellt, dass Hydroxyd mit stärkster Lauge erwärmt wurde. Der beim Abkühlen sich ausscheidende in Wasser völlig lösliche kristallinische Stoff wurde durch Schleudern und Abquetschen auf Tontellern unter Kohlensäureausschluss von anhaftender Mutterlauge befreit und die Abhängigkeit seiner Löslichkeit von der Konzentration der Lauge bestimmt. Tabelle 4 enthält die erhaltenen Resultate. Das Gleichgewicht stellte sich hierbei sehr schnell ein.

Wenn angenommen wird, dass die Löslichkeit des $Cr(OH)_3$ in $NaOH$ nach einer der folgenden Gleichungen vor sich geht:

$$Cr(OH)_3 + 3\,OH' = CrO_3''' + 3H_2O \quad (1)$$

$$Cr(OH)_3 + 2\,OH' = HCrO_3'' + 2H_2O \quad (2)$$

$$Cr(OH)_3 + OH' = H_2CrO_3' + H_2O = CrO_2' + 2H_2O, \quad (3)$$

dann sollte nach dem Massenwirkungsgesetz sein

$$c_{Cr} = K c_{OH'}^n,$$

Tabelle 4.
Löslichkeit von chrom(3)saurem Natrium in Natronlauge verschiedener Konzentration. 18° C.

Versuch Nr.	Müller		Fricke	
	Normalität der Lauge	Mole *Cr* im Liter	Normalität der Lauge	Mole *Cr* im Liter
14	16·5	0·004	17·42	Spur
15	15·5	0·006	15·60	0·05
16	14·5	0·010	—	—
17	14·0	0·0134	14·15	0·10
18	13·2	0·0165	13·26	0·13
19	11·2	0·038	11·06	0·23
20	15·5	0·057	10·00	0·35

wo n 1, 2 oder 3 ist, und c_{Cr} die Konzentration des Chroms in Lösung, sofern man eine völlige Dissoziation der Chromite annimmt. Versucht man an Hand des in Tabelle 1 niedergelegten Zahlenmaterials diese Beziehung zu prüfen, so findet man für K einen in weiten Grenzen schwankenden Wert, der keinen bestimmten, durch die Unsicherheit in der Kenntnis von $c_{OH'}$ bedingten Gang aufweist. Es soll hier davon abgesehen werden, die sich errechnenden Zahlen für K zu geben, da später gezeigt werden wird, dass obige Beziehung nicht streng gelten kann. Dieselben Überlegungen greifen Platz bei der Lösung des Oxydes in der Lauge, die nach den Gleichungen

$$Cr_2O_3 + 3\,OH' = 2\,CrO_3'' + 3\,H_2O \qquad (4)$$

usw. erfolgend anzunehmen ist.

Qualitativ wird jedenfalls die Annahme bestätigt, dass die Löslichkeit des Hydroxydes und Oxydes unter Chromitbildung nach einer der drei Gleichungen erfolgt, indem mit der Laugenkonzentration die Chromkonzentration wächst. Dass sie oberhalb 14 norm. *NaOH* wieder abnimmt, findet darin seine Erklärung, dass mit der Konzentration der *NaOH* nach (4) ausser der Konzentration der Chromitionen auch diejenige der Na'-Ionen wächst, wodurch das Löslichkeitsprodukt des Natriumchromites überschritten wird. Von dem Moment ab, wo dieses zutrifft, erfolgt die Umwandlung des Hydroxydes in das Chromit — vollständig wenn genügend OH' vorhanden ist — und man hat jetzt als Bodenkörper nur noch Chromit. Dann gilt z. B. für

$$Na_3CrO_3 \rightleftarrows 3\,Na' + CrO_3'$$

$$c_{Cr} = \frac{K'}{c^3_{OH'}},$$

wenn in erster Annäherung $c_{Na^+} = c_{OH'}$ gesetzt wird, d. h. von da ab muss die Chromkonzentration mit steigender Laugenkonzentration abnehmen. Diese Forderung wird qualitativ durch die Resultate der Tabelle 4 bestätigt, wo von Chromit ausgegangen wurde. Eine quantitative Erfüllung derselben ist wegen der Unkenntnis von c_{Na^+} nicht zu prüfen.

Waren somit in groben Zügen die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Chromoxyd, Chromhydroxyd, Chromit und Natronlauge fest-

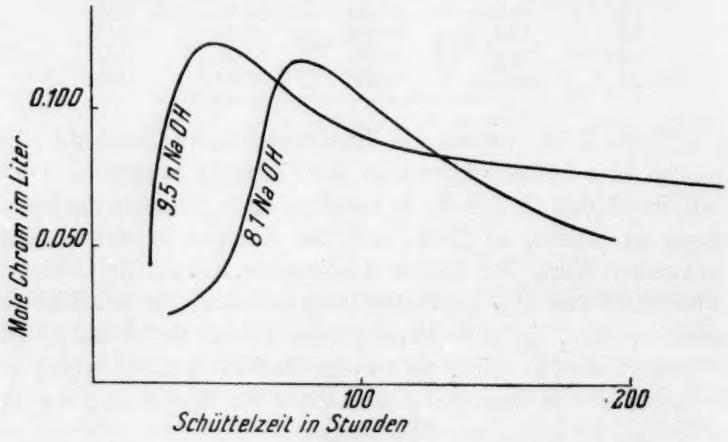


Fig. 2.

gelegt, so blieben doch noch viele Einzelheiten der Aufklärung bedürftig.

Zunächst ist der in Tabelle 1 zutage tretende eigentümliche zeitliche Verlauf der Löslichkeit auffällig, der in Fig. 2 für 8·1 und 9·5 norm. *NaOH* zur Darstellung gelangt. Die Löslichkeit wächst allmählich an, erreicht ein Maximum, um dann wieder abzufallen. Wenn die Löslichkeit mit der Zeit abnimmt, so muss von dem zuvor gelösten wieder etwas ausfallen. Ich nahm ursprünglich an, dass analog wie beim Kupferhydroxyd[1]) eine Entwässerung zu einem schwerer löslichen wasserärmeren Produkt eintrete. Da aber die Untersuchung der Bodenkörper für eine stattgehabte Entwässerung keinen Anhaltspunkt gab, so äusserte ich damals die Ansicht, dass das Hydroxyd mit der Zeit dadurch schwerer löslich werde, dass es altere.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 73.

Aus diesem Grunde ist nicht zu erwarten, dass die Beziehung

$$c_{Cr} = K c_{OH'}^{n}$$

genau erfüllt ist.

Denn diese gilt ja für das Gleichgewicht, z. B. $n = 1$

$$Cr(OH)_3 + OH' \rightleftarrows H_2CrO_3' + H_2O \text{ bzw. } CrO_2' + 2H_2O \qquad (5)$$

nur dann, wenn man die Konzentration von $Cr(OH)_3$ in Lösung konstant setzen kann und dieses ist wieder nur angängig, wenn man sicher ist, dass unter den Laugen verschiedener Konzentration das als Bodenkörper vorhandene Hydroxyd einen gleichen Alterungsgrad besitzt. Und diese Sicherheit besteht selbst für den Fall nicht, dass sich nach sehr langem Schütteln annähernd konstante Minimalwerte der Löslichkeit eingestellt haben. Denn dass der Alterungsprozess noch nicht zu Ende ist, darauf hin deutet der Umstand, dass bei höherer Temperatur die Löslichkeit noch weiter abnimmt (siehe Tabelle 8). Und es könnte wohl sein, dass die Geschwindigkeit des Alterns unter den Laugen verschiedener Konzentration verschieden weit ging.

Was aus Fig. 2 hervorgeht, dass nämlich ein jüngeres Hydroxyd sich löst, um ein älteres ausscheiden zu lassen, hat Fricke[1]) später auf eine umständlichere, aber drastischere Weise bestätigt, indem er die sekundär fallenden Bodenkörper von der Lösung jeweils trennte und feststellte, dass sie eine geringere Löslichkeit in der Lauge derselben Konzentration aufwiesen. Seine Ergebnisse scheinen mir eine wichtige Stütze meiner Auffassung zu sein, dass die Chromhydroxyde unter der Lauge eine nicht durch Wasserentziehung bedingte Veränderung erfahren.

Fricke hat auch in der gleichen Weise wie ich die Abhängigkeit der Löslichkeit seines Hydroxydes von der Konzentration der Lauge untersucht und qualitativ meine Resultate bestätigt gefunden. Er findet auch für den ansteigenden Ast eine leidliche Konstanz für den Ausdruck $\frac{c_{NaOH}}{c_{Cr}} = K$. Indessen kann diesen Werten aus den obigen Gründen keine allzu grosse Bedeutung beigemessen werden.

Wenn er für den absteigenden Ast der Löslichkeitskurve eine annähernde Konstanz des Ausdrucks $c_{Cr} \cdot c_{NaOH}^3 = K'$ findet, so muss das wohl mehr oder weniger einem Zufall zugeschrieben werden.

Auf diesem Aste ist im Gleichgewicht als Bodenkörper kein Chromhydroxyd, sondern nur Natriumchromit vorhanden. Auf S. 276

[1]) R. Fricke und O. Windhausen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **132**, 273.

wird von ihm auch angeführt, dass der Bodenkörper vollständig wasserlöslich war. Da er vom Hydroxyd ausging, so muss sich dasselbe nach

$$Cr(OH)_3 + 3NaOH = Na_3CrO_3 + 3H_2O \qquad (6)$$

umgewandelt haben. Das sich ausscheidende feste Chromit entnimmt also der Lösung *NaOH*. Wieviel, das lässt sich nicht sagen, da die Menge des verwendeten Hydroxydes nicht bekannt ist. Es wird nur angegeben: etwa ein Fünftel des Volumens der verwandten Lauge, und das erscheint als ziemlich viel. Sollte also die Beziehung $K' = c_{Cr} \cdot c^3_{NaOH}$ geprüft werden, so durfte für c_{NaOH} nicht die Konzentration der verwendeten Lauge benutzt werden, sondern es musste davon abgezogen werden der Anteil, der als Chromit nach Gleichung (6) in den Bodenkörper ging. Wenn der eine stark abweichende Wert der Konstanten K' im Betrage von 1·5 (siehe Anmerkung 2, S. 277) auf ein durch Altern bedingtes Schwererlöslichwerden des $Cr(OH)_3$ zurückgeführt wird, so beruht das offenbar auf einer irrtümlichen Auffassung des auf dem absteigenden Aste vorliegenden Gleichgewichtes, an dem sich festes $Cr(OH)_3$ nicht beteiligt. Die Beträge für die Löslichkeit auf dem absteigenden Aste sind bei Fricke, wo also das Gleichgewicht 6 von der Seite des $Cr(OH)_3$ erreicht wurde, so viel grösser als bei mir (in Tabelle 4 zusammengestellt), wo es von der Seite des Chromites erreicht wurde, dass die Unterschiede nicht allein daher rühren können, dass die von ihm angegebenen Laugenkonzentrationen tatsächlich geringer waren. Ich glaube vielmehr, dass bei ihm das Gleichgewicht, also die vollständige Umwandlung des $Cr(OH)_3$ in Chromit, noch nicht erreicht war.

Übrigens müsste streng genommen auch bei der Berechnung der Konstanten $K = \frac{c_{NaOH}}{c_{Cr}}$ für c_{NaOH} von der Konzentration der Ausgangslauge die Konzentration des gelösten Chroms in Abzug gebracht werden, da dieses *NaOH* zu gelöstem Chromit bindet.

Ausser dem Grunde, der oben gegen die Ausrechnung der Konstanten $K = \frac{c_{NaOH}}{c_{Cr}}$ angeführt wurde, ergibt sich aber noch ein weiterer. Als ich die Versuche wiederholte, die Abhängigkeit der Löslichkeit des Hydroxydes von der Konzentration der *NaOH* zu bestimmen, fand ich ganz andere und zwar höhere Werte, die in Tabelle 5 verzeichnet sind. Tabelle 6 enthält die Maximal- und die Endwerte dieser Versuchsreihe und ist mit Tabelle 2 zu vergleichen. Zur Verwendung kam dasselbe Hydroxyd, welches zu den ersten Versuchen der Tabelle 1

gedient hatte. Man konnte diese Beobachtung nicht durch Alterungserscheinungen des $Cr(OH)_3$ erklären; denn da die Versuche zeitlich etwa 1 Jahr später angestellt wurden, so hätten die gefundenen Löslichkeitswerte kleiner sein müssen.

Tabelle 5.
Löslichkeit von Chromhydroxyd in Natronlauge verschiedener Konzentration. 18° C.

Versuch Nr.	21		22		23		24	
Normalität d. Lauge	6·41		8·67		10·53		12·52	
	Schüttelzeit Std.	Mole *Cr*/Lit.	Schüttelzeit Std.	Mole *Cr*/Lit.	Schüttelzeit Std.	Mole *Cr*/Lit.	Schüttelzeit Std.	Mole *Cr*/Lit.
	14	0·0181	40	0·0661	23	0·2690	14	0·0395
	40	0·0159	71	0·1995	40	0·4669	40	0·5216
	88	0·0395	88	0·1653	47	0·5192	71	0·4589
	110	0·0284			64	0·5318	88	0·3442
					88	0·4082		

Tabelle 6.

Versuch Nr.	Normalität der Lauge	Mole *Cr* im Liter	
		Maximalwert	Endwert
21	6·41	0·0395	0·0284
22	8·67	0·1995	0·1653
23	10·53	0·5318	0·4082
24	12·52	0·5216	0·3442

Es kam aber noch eine weitere, zunächst unerklärliche Erscheinung hinzu. Laut unserem Diagramm in Fig. 1 schneidet sich die Löslichkeitskurve des Chromhydroxydes mit der des Chromites in einem Punkte und dieser ist der Umwandlungspunkt Hydroxyd → Chromit. Nur bei der einen, diesem Punkte zukommenden $NaOH$-Konzentration sollten beide mit der an Chrom gesättigten Lösung koexistieren können, unterhalb nur $Cr(OH)_3$, oberhalb nur Chromit. Zwar wird sich dieser Schnittpunkt mit dem Alterungsgrade des Hydroxydes nach niederen Laugenkonzentrationen verschieben, aber doch für einen bestimmten Alterungsgrad eine bestimmte Lage besitzen. Nun konnten aber beim Schütteln eines und desselben Hydroxydes mit einer Reihe verschieden konzentrierter Laugen nach dem Zentrifugieren deutlich zwei aufeinander liegende Bodenkörper beobachtet werden, die sich

aus diesem Grunde durch das spez. Gewicht und weiter durch ihre Farbe unterschieden. Es liess sich feststellen, dass der eine in Wasser löslich war, der andere nicht. Und dieses war der Fall, trotzdem sich nach wochenlangem Schütteln die Konzentration der Lösung an Chrom nicht mehr wesentlich änderte. Hieraus ging hervor, dass Hydroxyd und Chromit neben Laugen verschiedener Konzentration koexistieren können.

Durch eine zufällige Feststellung wurde in diese Verhältnisse Licht gebracht. Es zeigte sich nämlich, dass die gelöste Menge des Chroms in ein und derselben Natronlauge mit der Menge des verwendeten Hydroxydes steigt. Dieser Einfluss der Menge des Hydroxydes mag aus den Zahlen der Tabelle 7 ersehen werden. Das hierzu verwendete Hydroxyd war ein neues, auf demselben Wege durch Fällen einer grünen Chromchloridlösung bei Siedehitze mit NH_3 gewonnen und bis zur Alkalifreiheit mit Wasser gewaschen. Der Einfluss der Menge des Hydroxydes auf die Löslichkeit zwingt zu einer besonderen Auffassung über die Natur des Hydroxydes und über die des Alterungsvorganges.

Tabelle 7.

Abhängigkeit der Löslichkeit von der Menge des $Cr(OH)_3$. 18° C.

Versuch Nr.	ccm Lauge	Normalität der Lauge	Gramm $Cr(OH)_3$	Schütteldauer Tage	Mole Cr im Liter
25	150	12·8	10	10	0·2470
26	150	12·8	20	10	0·4279
27	100	7·05	7	10	0·0434
28	100	7·05	14	10	0·0467
29	100	11·13	7	10	0·3757
30	100	11·13	14	10	0·5389

Denkt man sich eine Flüssigkeit, die aus einfachen und polymeren Molekülen besteht, in einen Raum gebracht, den sie nicht ganz erfüllt, so wird sie gasförmige Moleküle entsenden, es wird sich über der Flüssigkeit Dampf bestimmter Dichte bei gegebener Temperatur bilden. Wenn praktisch nur die einfachen Moleküle verdampfen, so wird durch das Verdampfen die zurückbleibende Flüssigkeit zunächst verhältnismässig reicher an polymeren Molekülen. Besteht in der Flüssigkeit zwischen einfachen und polymeren Molekülen ein sich schnell einstellendes umkehrbares Gleichgewicht, so werden sich nun polymere spalten, bis das durch das Verdampfen der einfachen gestörte Gleichgewicht sich wieder eingestellt hat. Die Flüssigkeit wird sich also beim Verdampfen nach Einstellung des Gleichgewichtes nicht

ändern, und gleichgültig ob ich den Raum über derselben gross oder klein wähle, oder ob ich in einen gegebenen Raum viel oder wenig Flüssigkeit bringe, die Dichte des Dampfes wird bei gegebener Temperatur konstant sein.

Umgekehrt, wenn ich den Dampf kondensiere, so bekomme ich zunächst eine an einfachen Molekülen reiche Flüssigkeit, in der sich aber durch Polymerisation schnell der durch ein bestimmtes Verhältnis von einfachen und polymeren Molekülen charakterisierte Gleichgewichtszustand herstellt, d. h. ich bekomme bei fortgesetzter Kondensation einer noch so grossen Dampfmenge immer dieselbe Flüssigkeit.

Diese schnelle Einstellung des Gleichgewichtes zwischen einfachen und polymeren Molekülen in der flüssigen Phase kann aber nur eintreten, wenn die Werte der inneren Reibung gering sind. Denken wir uns diese mehr und mehr vergrössert, so werden andere Verhältnisse eintreten. Kondensiere ich in diesem Falle eine bestimmte Menge Dampf, so bekomme ich eine Flüssigkeit, reich an einfachen Molekülen, die sich unter Umständen nur langsam durch Polymerisation ins Gleichgewicht setzen. Die zuerst ausgeschiedene Flüssigkeit hat infolgedessen zunächst einen hohen Dampfdruck, der mit der Zeit abnimmt, bzw. nach gegebener Raumverkleinerung schreitet die Kondensation mit der Zeit fort. Nehme ich andererseits von der Flüssigkeit, in welcher sich das Gleichgewicht zwischen einfachen und polymeren Molekülen eingestellt hat und lasse sie verdampfen, so wird, da wesentlich nur die einfachen Moleküle in den Dampfraum übergehen sollen, die Flüssigkeit sich um so mehr ändern, je mehr verdampft, wenn die Gleichgewichtseinstellung in der flüssigen Phase durch Depolymerisation nur langsam erfolgt, also um so ärmer an einfachen Molekülen werden, je grösser der Dampfraum ist oder je kleiner die Flüssigkeitsmenge bei konstantem Dampfraum ist. In gleichem Masse wird also auch die Dampfdichte kleiner sein, die wir der Konzentration der einfachen Moleküle in der flüssigen Phase proportional setzen können. Im Falle grosser innerer Reibung wird mithin eine teilweise polymerisierte Flüssigkeit in einem gegebenen Raum zunächst eine mit ihrer Menge steigende Dampfdichte aufweisen, die erst mit der Zeit auf den gleichen Wert anwächst [1]).

Nehmen wir nun eine solche polymerisationsfähige Flüssigkeit, mit grosser innerer Reibung, kurz nach der Kondensation entstanden,

[1]) Eine aus einfachen und polymeren Molekülen bestehende Flüssigkeit mit unendlich kleiner Umwandlungsgeschwindigkeit verhält sich wie eine Lösung zweier verschiedener Stoffe, etwa von Alkohol und Wasser.

wo dieselbe noch mehr einfache Moleküle enthalten soll, als ihrem Gleichgewicht entspricht, und lassen sie verdampfen, so wird sie hierbei durch Entziehung einfacher Moleküle dem Gleichgewichtszustand genähert und zwar um so mehr je grösser der Verdampfungsraum gewählt wird. Richtet man die Verhältnisse so ein, dass noch nicht soviel verdampft, dass der Gleichgewichtszustand in der Flüssigkeit erreicht wird, dass also noch ein Überschuss an einfachen Molekülen vorhanden ist, so wird nun mit der Zeit nicht, wie wenn man die im Gleichgewicht befindliche Flüssigkeit verdampfen lässt, ein Steigen sondern ein Sinken des Dampfdruckes bzw. der Dampfdichte eintreten, indem sich einfache Moleküle polymerisieren.

Diese Betrachtungen lassen sich nun ohne weiteres auf den Fall ausdehnen, dass eine polymerisationsfähige Flüssigkeit in einer zweiten sich teilweise löst und wenn wir unter diesen solche mit steigender innerer Reibung wählen, gelangen wir zu den amorphen Stoffen und damit zu unserem Chromhydroxyd. Die Alterungserscheinungen, welche man bei derartigen Stoffen beobachtet und die damit eintretende Löslichkeitsverminderung wird allgemein auf einen physikalischen Vorgang, eine Kornvergrösserung zurückgeführt, also auf eine Vergrösserung der einzelnen in sich chemisch unveränderten Stoffindividuen. Diese Auffassung mag genügen, um die bei kristallisierten Stoffen auftretenden Erscheinungen zu erklären, nicht aber die bei den amorphen. Vielmehr scheint es hier nötig anzunehmen, dass wir es mit festen Flüssigkeiten bzw. Flüssigkeitstropfen zu tun haben, deren Alterung in Polymerisationserscheinungen bestehen, die infolge der grossen inneren Reibung Zeitphänomene sind. Im Sinne der oben für Flüssigkeiten erörterten Verhältnisse erklären sich dann die beim Chromhydroxyd beobachteten Erscheinungen ohne weiteres. Wir brauchen auch hier nur die Annahme zu machen, dass in Lösung wesentlich nur die einfachen $Cr(OH)_3$-Moleküle gehen. Wenn man etwa durch Behandeln einer Chromchloridlösung mit Ammoniak das Hydroxyd erzeugt, so kondensieren sich zunächst die einfachen Moleküle zur nicht polymerisierten festen Flüssigkeit, den jüngsten Hydroxyd, wenn dessen Löslichkeit überschritten ist, und in dem Masse, wie nun in dieser die Polymerisation fortschreitet, wird sie immer ärmer an einfachen Molekülen, womit ihre Löslichkeit sinkt. Bei welchem Verhältnis von einfachen zu polymeren Molekülen der Gleichgewichtszustand erreicht ist, ist nicht bekannt. Aber man versteht, dass die zu demselben führende Alterung mit der Zeit abnehmen muss, da der Vorgang

$$x\ Cr(OH)_3 \rightarrow [Cr(OH)_3]\,x \qquad (7)$$

der Konzentration der x-ten Potenz der einfachen Moleküle proportional sein muss. In der Tat zeigen die Kurven der Fig. 2, dass die Abnahme der Löslichkeit mit der Zeit sich asymptotisch der Null nähert. Die dort beobachteten Minimalwerte entsprechen aber noch keineswegs denen der Endprodukte, denen das System bei der Alterung zustrebt. Denn beim Erwärmen, welches die Gleichgewichtseinstellung in der festen Flüssigkeit beschleunigt, sinkt die Löslichkeit noch ganz erheblich. Bei den Versuchen der Tabelle 8 wurde das Hydroxyd mit der entsprechenden Lauge 24 Stunden auf 70° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in der üblichen Weise auf ihren Gehalt an Chrom untersucht. Nach anschliessendem 24-stündigen Schütteln in der Kälte hatte sich derselbe nicht geändert, ein Zeichen, dass nicht etwa das Hydroxyd einen negativen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit besitzt, sonst hätte in der Kälte die Löslichkeit wieder steigen müssen, sondern dass der durch die Wärme bedingte Rückgang in der Löslichkeit auf die beschleunigte Alterung zurückzuführen ist.

Tabelle 8.

Löslichkeit von Chromhydroxyd in Natronlauge verschiedener Konzentration. 70° C.

Versuch Nr.	Normalität der Lauge	Mole *Cr* im Liter
33	5·8	0·0042
34	7·5	0·011
35	11·2	0·022
36	14·5	0·055
37	15·5	0·137

Das Chromhydroxyd, mit dem wir es für gewöhnlich zu tun haben, ist also aufzufassen als eine homogene Flüssigkeit mit grosser innerer Reibung[1]), bestehend aus einfachen und polymeren Molekülen, zwischen denen sich ein Gleichgewicht herzustellen strebt. Der zu diesem führende Vorgang der Umwandlung der einfachen in die polymeren Moleküle ist der Alterungsvorgang. Das jeweilige Alter kann durch das Verhältnis der polymeren zu den einfachen Molekülen als gegeben angesehen werden. Die Löslichkeit hängt wesentlich von der Konzentration der einfachen Moleküle, also auch vom Alter ab.

Wenn man Chromhydroxyd eines bestimmten Alters mit Natronlauge behandelt, so kann man sich nun die Vorgänge in folgender

[1]) Oder als ein System noch nicht zusammengeflossener, in sich homogener fester Flüssigkeitstropfen.

Weise verlaufend vorstellen. Dem Alter des Hydroxydes bzw. der Konzentration der einfachen Moleküle entsprechend werden letztere in Lösung gehen, bis sie hier eine bestimmte Konzentration aufweisen. Damit verringert sich ihre Konzentration in der festen Flüssigkeit und diese erfährt dieselbe Änderung, wie beim Altern. Je stärker die Lauge ist, um so mehr werden in Lösung gehen, da sie ja desto weitgehender in Chromit umgewandelt werden.

Hier finden wir also eine Erklärung für eine Erscheinung, auf die Fricke besonders hinweist, dass nämlich der Alterungsprozess um so schneller fortschreitet, je stärker die Lauge ist.

Wir haben also zwei Arten von Alterung, eine in sich, durch Polymerisation, einen chemischen Vorgang, und eine durch Lösen bedingte.

Aber zu Beginn werden die einfachen Moleküle beim Inlösunggehen zunächst den äusseren Schichten der Randzone, der einzelnen Individuen (Tropfen) entnommen, in denen sich infolgedessen die Löslichkeit schnell vermindert. Sehen wir zunächst einmal von Alterungserscheinungen innerhalb der festen Flüssigkeit ab, so wird hierdurch eine ungleichmässige Verteilung der Molekelarten in den Tropfen herbeigeführt, die durch langsame Diffusion beseitigt wird. Nur mit der Geschwindigkeit, mit welcher diese vor sich geht, kann aber die Konzentration des Chroms bis zu dem Werte anwachsen, der der vorliegenden Altersstufe entspricht. Hierdurch erklärt es sich, dass die Löslichkeit über so lange Zeit ansteigt. Mittlerweile aber schreitet der Alterungsprozess innerhalb der festen Tropfen fort, der nach dem Inneren zu wegen der damit fortschreitenden Konzentration an einfachen Molekülen wächst. Auch er wird also, wie die Diffusion, gegen die durch das Inlösunggehen bewirkte ungleichmässige Verteilung der Molekelarten arbeiten. Ist diese auf beiden Wegen beseitigt, so wird nun die fortschreitende Alterung wieder einen Rückgang der Löslichkeit bewirken, so dass hierin das Maximum der Löslichkeit seine Deutung findet.

Schüttelt man ein gegebenes Volumen einer Lauge einmal mit viel, ein andermal mit wenig eines Hydroxydes ganz bestimmten Alters, so würde, wenn in beiden Fällen die gleiche Menge einfacher Moleküle in Lösung gesandt, also die gleiche Chromkonzentration erreicht würde, im ersten Falle das Verhältnis der polymeren zu den einfachen Molekülen in dem zurückbleibenden Hydroxyd kleiner sein als im zweiten, die dadurch bewirkte Alterung also weniger weiter fortschreiten. Deshalb wird auch die grössere Menge, wie beobachtet, die grössere Löslichkeit zeigen. Freilich muss sich mit der Zeit in-

folge der in der festen Lösung sich vollziehenden Alterung dieser Unterschied wieder ausgleichen, wenn die gleiche Altersstufe eingetreten ist.

Aus Tabelle 9 ersieht man, und noch besser aus der zugehörigen Fig. 3, die zeitliche Änderung der Löslichkeit ein und desselben Hydroxydes in 11·65 norm. *NaOH*, bei Verwendung einmal von 7 g und

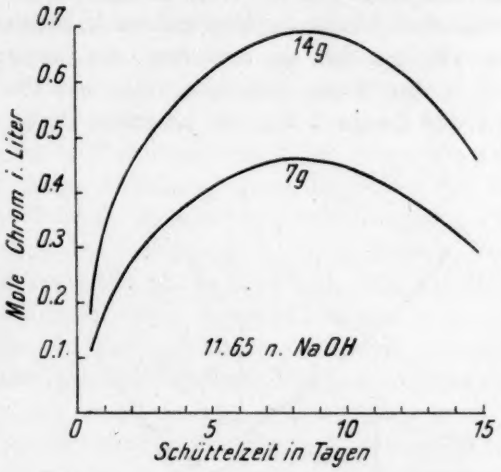


Fig. 3.

dann von 14 g auf 100 ccm Lauge. Man erkennt, dass sich die Kurven zu nähern suchen; der Zustand gleichen Alters ist aber noch nicht erreicht worden.

Tabelle 9.

100 ccm 11·65 norm. *NaOH* geschüttelt mit $Cr(OH)_3$.

Versuch Nr.	31	32
Schüttelzeit	7 g $Cr(OH)_3$	14 g $Cr(OH)_3$
4 Std.	0·0414	0·0599
11 „	0·1164	0·1750
51 „	0·2671	0·4540
6 Tage	0·4382	0·6533
8 „	0·4651	0·6961
15 „	0·2882	0·4612

Die durch das Inlösunggehen bewirkte Alterung scheint sehr viel schneller vor sich zu gehen, als die in der festen Flüssigkeit erfolgende innere Alterung, dass es lange dauert, ehe die zweite die erste einholt.

Dieser Einfluss der Menge des Bodenkörpers auf die Löslichkeit scheint für eine ganze Reihe von Hydroxyden charakteristisch und auf dieselbe Weise der Deutung zugänglich zu sein. Ich habe ihn noch beim Aluminium- und Berylliumhydroxyd beobachtet.

Die hier vorgetragene Auffassung über die Natur des Chromhydroxydes erklärt nun noch weiter die schon erwähnte Tatsache, dass Hydroxyd und Chromit nicht nur bei einer einzigen, sondern bei einer Reihe von verschiedenen Laugenkonzentrationen koexistieren können. Zunächst müssen wir, um das zu verstehen, das Gleichgewichtsdiagramm der Fig. 1 in der Weise abändern, dass wir für das Gleichgewicht Hydroxyd und Lauge 2 Kurven zeichnen, deren Lage aller-

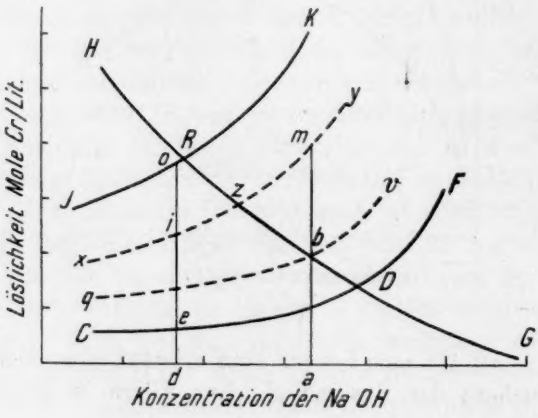


Fig. 4.

dings nicht feststeht, eine für das jüngste JK und eine für das älteste Hydroxyd CF in Fig. 4.

Zwischen diesen liegt die unendliche Schar der Löslichkeitskurven für die Hydroxyde der verschiedenen Altersstufen, welche jede ihren besonderen Schnittpunkt mit der Chromitkurve HG besitzt. Die Umwandlung des Hydroxydes in Chromit kann also je nach dem Alter des ersteren bei verschiedenen zwischen R und D liegenden Konzentrationen der Natronlauge erfolgen.

Greifen wir ein Hydroxyd bestimmten Alters mit der ihm zukommenden Löslichkeitskurve XY heraus. Schütteln wir dieses im Überschuss mit $NaOH$ der Konzentration a, so entsteht eine Lösung mit der Chromkonzentration m. Diese liegt rechts des Schnittpunktes Z mit der Löslichkeitskurve des Chromites HG. Die Lösung ist also an

Chrom übersättigt bezüglich Chromit, und dieses muss sich ausscheiden. Dadurch wird sie aber ungesättigt bezüglich des Hydroxydes, dieses geht mithin in Lösung, erzeugt also wieder eine bezüglich Chromit übersättigte Lösung usw.

Sofern bei dieser Umwandlung von Hydroxyd in Chromit, welche ja nach

$$Cr(OH)_3 + 3\,NaOH = Na_3CrO_3 + 3\,H_2O \qquad (6)$$

unter Verminderung der OH'-Konzentration der Lauge erfolgt, die Konzentration der Lauge grösser bleibt, als dem Punkt z entspricht, könnte man eine völlige Umwandlung erwarten. Dieses aber nur dann, wenn das Bodenhydroxyd beim Sichlösen eines Teiles unverändert bliebe. Dies trifft indessen nicht zu. Denn wir sahen oben, dass bei der besonderen Auffassung über die Natur des Hydroxydes sich die einfachen Moleküle herauslösen, wobei dasselbe altert. Fällt also aus einer Lösung der Cr-Konzentration m Chromit, bis die Cr-Konzentration auf b gesunken ist, so wird sich jetzt das Bodenhydroxyd nicht mehr zur Konzentration m nachlösen, da es bei diesem erneuten Inlösunggehen zu einem Produkt geringerer Löslichkeit altert. Diesem kommt aber eine tiefer liegende Löslichkeitskurve zu. Nehmen wir willkürlich an, sie sei qv, so wird es sich nur bis zur Konzentration b lösen, einem Wert, der auf der Chromitkurve liegt und daher einer Lösung entspricht, die bezüglich des Chromites nicht übersättigt ist. Infolgedessen hört auch die Umwandlung auf. Die Umwandlung von alterungsfähigem Hydroxyd in Chromit erfolgt also nur solange, bis das durch das Ausscheiden des Chromites bedingte Nachlösen des Hydroxydes letzteres in eine Altersstufe überführt hat, die mit dem Chromit die gleiche Löslichkeit besitzt. Dieser Zustand der Koexistenz von Hydroxyd und Chromit wird je nach dem Alter des Hydroxydes, von dem man ausgeht, bei verschiedenen Laugenkonzentrationen liegen und er kann lange Zeit bestehen bleiben, weil die Alterung innerhalb der festen Flüssigkeit, dargestellt durch das Hydroxyd, ein sehr langsam verlaufender Prozess ist. Ein stabiles Gleichgewicht stellt er jedenfalls nicht dar. Denn wenn nun im Laufe der Zeit das Hydroxyd in sich weiter altert, so wird die Lösung, die neben ihm und dem Chromit in scheinbarem Gleichgewicht bestand, an Cr bezüglich dieses gealterten Produktes übersättigt. Es scheidet sich Hydroxyd aus, die Lösung wird ungesättigt an Chromit, dieses geht in Lösung, die dadurch wieder übersättigt bezüglich Hydroxyd wird usw.

Kurz und gut, es tritt der merkwürdige Fall ein, dass das Chromit, welches sich zunächst beim Schütteln eines Hydroxydes mit Lauge aus-

schied, später wieder verschwindet, ein Fall, den ich tatsächlich beobachten konnte. Erst wenn man das Hydroxyd mit einer Lauge behandelt, die oberhalb des Schnittpunktes der Löslichkeitskurve des ältesten Hydroxydes mit der des Chromites D gelegen ist, darf man eine vollständige Umwandlung zu Chromit erwarten, welches unter der Lauge stabil ist. Dabei muss noch obendrein der Überschuss an Lauge hinreichend sein, um die Konzentrationsverminderung an $NaOH$ infolge der nach (6) mit der Umwandlung verbundenen Neutralisation nicht unter R gelangen zu lassen. Hierbei wäre es denkbar, dass, wenn nur die einfachen Moleküle in Lösung gehen, dabei zunächst eine Übersättigung eintritt, welche die Löslichkeit herabdrückt und damit die Umwandlung aufhält. Es müsste dann rückwärtig eine Depolymerisation, d. h. eine Verjüngung eintreten und nur in dem Masse, wie diese fortschreitet, könnte es auch die Umwandlung tun, so dass diese also einen Zeit beanspruchenden Vorgang vorstellte.

Die Auffassung, dass sich aus einer wässerigen Lösung primär nur die einfachen Hydroxydmoleküle ausscheiden, also jüngstes Hydroxyd, bringt eine Erklärung dafür, dass das Natriumchromit, welches sich aus Hydroxyd erst unter sehr starker Lauge vollständig bildet, in Wasser bzw. sehr verdünnter Lauge löslich und unter dieser recht lange beständig ist, wenn man es frei von Hydroxyd erhalten hat. Unbedingt stabil ist es ja tatsächlich nur unter Lauge der Konzentration $> D$, unbedingt unbeständig unter Lauge der Konzentration $< R$, da hier seine gesättigten Lösungen (HR) übersättigt sind bezüglich des jüngsten Hydroxydes. Zwischen den Laugenkonzentrationen R und D ist es aber bedingt beständig. Hier sind seine gesättigten Lösungen übersättigt, je nach der Laugenkonzentration gegenüber sämtlichen Altersstufen des Hydroxydes, die eine geringere Löslichkeit besitzen als es selbst. Ist im Bereiche dieser Laugenkonzentration $R - D$ auch nur eine Spur festen Hydroxydes mit der gesättigten Chromitlösung in Berührung, so muss das schliesslich einmal zur Umwandlung des Chromites in Hydroxyd führen, gleichgültig in welcher Altersstufe sich jene Spur zunächst befand. Denn indem sie mit der Zeit in sich altert, kommt sie einmal in einen Zustand, in welchem sie weniger löslich wird, als das Chromit. Ist dagegen die Gegenwart jeder Spur Hydroxydes ausgeschlossen, so sollte Chromit auch unter Laugen der Konzentration R bis D dauernd beständig sein.

Von diesem Gesichtspunkt aus erscheint eine Beobachtung zunächst unverständlich. Wenn man sich durch Fällen einer Chromchloridlösung mit Ammoniak in der Wärme Chromhydroxyd herstellt

und isoliert, so bekommt man ohne Zweifel ein schon gealtertes Produkt. Es soll angenommen werden, seine Löslichkeitskurve entspreche xy, Fig. 4. Schüttelt man dieses im Überschuss mit Lauge der Konzentration d zur Sättigung, so erhält man eine Lösung der Cr-Konzentration i. Filtriert man nun vom Bodenhydroxyd ab, so sollte sich aus dem Filtrat kein Hydroxyd ausscheiden. Denn wenn immer primär nur jüngstes Hydroxyd fällt, so ist das hier nicht möglich, da dieses zufolge seiner Löslichkeitskurven JK eine grössere Löslichkeit besitzt, als der Konzentration i entspricht. Tatsächlich scheidet sich aber aus solchen filtrierten Lösungen Hydroxyd aus. Es besteht hier in der Tat eine Schwierigkeit, die mir aber auf verschiedene Weise überwindbar scheint. Entweder ist es bei der Filtration nicht möglich, jede Spur Hydroxyd zu entfernen, oder die Konzentration einer Lösung ist nicht in allen Punkten gleich. Wir bestimmen streng genommen immer nur die Durchschnittskonzentration, während es wahrscheinlich ist, dass in einzelnen fortwährend wechselnden Raumteilen einer Lösung eine gegen diese höhere oder niedere Konzentration herrscht. Hat z. B. unsere Chromlösung die analytisch festgestellte Konzentration i, so wird sie in einem bestimmten Moment an einzelnen Stellen ein Konzentration $> o$ aufweisen und hier jüngstes Hydroxyd ausscheiden können.

Wenn dieses unverändert bliebe, würde es vollständig wieder in Lösung gehen. Altert es inzwischen aber auch nur wenig zu einem Produkt selbst von einer Löslichkeit $> i$, so wird es nur teilweise sich lösen, indem es ja dabei, wie oben auseinandergesetzt, eine Veränderung erfährt, die einer Alterung entspricht; wenn es hierbei zu einer Stufe von der Löslichkeit $< i$ gelangt ist, dann ist seine Beständigkeit gewährleistet, und wir haben einen Keim, der sich vermehrend und in sich alternd das gesamte über der Konzentration e — der Löslichkeit des ältesten Hydroxydes — in Lösung befindliche Chrom herausholt. Die Wahrscheinlichkeit, dass an einzelnen Stellen der Lösung eine Chromkonzentration auftritt, die grösser ist als die Löslichkeit des jüngsten Hxdroxydes, nimmt natürlich mit sinkender Durchschnittskonzentration ab, woraus es verständlich ist, dass die Ausscheidung sekundären Hydroxydes aus den filtrierten Lösungen in demselben Masse langsamer erfolgt. Andererseits erklärt sich leicht die Tatsache, dass die Entchromung bei weitem schneller erfolgt, wenn man die Lösungen mit dem überschüssigen Hydroxyd, aus dem sie durch Behandeln mit Lauge entstanden sind, in Berührung lässt.

Wenn bisher von polymeren und einfachen Molekülen des Chromhydroxydes gesprochen wurde, von denen nur die letzteren in Lösung

gehen, so geschah dies im Interesse der einfacheren Darstellung der theoretischen Verhältnisse. Tatsächlich wird es sich ja um ein verschiedenes Verteilungsverhältnis aller Molekelarten zwischen die feste und flüssige Flüssigkeit handeln. Auch könnte man an irgend ein anderes sich langsam einstellendes Gleichgewicht irgend zweier tautomerer, fest ineinander löslicher Formen von sehr verschiedener Löslichkeit denken.

Wenn das Chromhydroxyd in der Weise, wie angenommen, in sich altern kann, indem die Moleküle sich polymerisieren, so ist es auffallend, dass es im trockenen Zustand scheinbar nicht altert. Dass es das unter Natronlauge tut, erklärte ich oben durch ein Herauslösen der einfachen Moleküle. Nun stellte aber Fricke fest, dass es auch unter Wasser altert, wo die gleiche Erklärung wegen der geringen Löslichkeit nicht angängig scheint. Wahrscheinlich ist es, dass unter Wasser sich dieses in dem Chromhydroxyd löst — wofür das Vorhandensein des Adsorptionswassers spricht — wodurch die innere Reibung herabgemindert wird.

Im übrigen ist anzunehmen, dass neben der durch Polymerisation bedingten chemischen Alterung noch eine physikalische durch Vergrösserung der einzelnen Individuen, welche hier als eine Vergrösserung der einzelnen festen Flüssigkeitstropfen aufzufassen wäre, einhergeht. Keinesfalls aber kann diese die grossen Unterschiede in der Löslichkeit der verschiedenen Präparate und die Mannigfaltigkeit der beobachteten Erscheinungen allein erklären.

Unbefriedigend beantwortet ist bisher noch die Frage nach dem Wassergehalt des Hydroxydes. Reinem Hydroxyd kommt die Formel $Cr_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ zu. Das von Fricke hergestellte entsprach $Cr_2O_3\,9\,H_2O$, das meine $Cr_2O_3\,6\,H_2O$, und in der Literatur finden sich noch andere beschrieben. Nun ändert zwar weder das Frickesche Hydroxyd noch das meinige seinen Wassergehalt unter den Laugen verschiedener Konzentration. Da sie aber beide aus wässeriger Chromsalzlösung durch Fällen mit Ammoniak entstanden sind, so muss es irgend einen Faktor geben, der den Wassergehalt bestimmt. Ob es die verschiedene Temperatur ist, bei der sich die Fällung vollzog, oder die Art der Trocknung des Hydroxydes vor der Wasserbestimmung — Fricke trocknet an Luft, ich über Schwefelsäure — muss zurzeit dahingestellt bleiben.

Zusammenfassung.

Es wurden die Zustände untersucht, zu denen man beim Behandeln von Chromhydroxyd und Chromoxyd mit Natronlauge verschiedener

Konzentration gelangt. Zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen wurde die Annahme gemacht, dass das Chromhydroxyd eine feste Flüssigkeit ist, in welcher sich einfache und polymere Moleküle in homogener Mischung befinden. Das Gleichgewicht zwischen beiden stellt sich wegen grosser innerer Reibung nur langsam her. Der Alterungsprozess besteht nicht so sehr in einer Vergrösserung der einzelnen einheitlichen Chromhydroxyd-Individuen als vielmehr wesentlich in deren fortschreitenden Änderung unter Polymerisation und stellt sich deshalb als ein chemischer Vorgang dar.

Dresden, Inst. f. Elektrochemie u. physik. Chemie der Techn. Hochschule.
6. April 1924.

Über den Einfluss der Anionen auf die Passivierbarkeit der Metalle.

Von

V. Rothmund.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 3. 24.)

Allen bisher zur Ergründung der Ursache der Passivität der Metalle aufgestellten Theorien hat die Erklärung der Tatsache grosse Schwierigkeiten bereitet, dass das in der Lösung befindliche Anion, auch wenn es keine Anomalien wie Komplexbildung zeigt, auf die Passivierbarkeit von grossem Einfluss ist. Besonders auffallend zeigt sich dies darin, dass es bisher nicht gelungen ist, Eisen oder Nickel in Lösungen von Halogenwasserstoffsäuren zu passivieren.

Versucht man, die Passivität auf eine schützende Oxydschicht zurückzuführen, so wäre es am nächstliegenden, die Ursache dieser Anomalie darin zu suchen, dass sich das freie Halogen entwickelt, bevor das zur Passivierung erforderliche Potential erreicht ist. Aber das Potential, bei dem z. B. die Passivierung des Eisens in Schwefelsäure eintritt, liegt weit unterhalb des zur Entwicklung von Chlor erforderlichen Potentials[1]). Auf andere Weise kann aber das Verhalten der Halogene bei der Passivierbarkeit vom Standpunkt der Oxydhauttheorie nur durch Heranziehung von recht gezwungenen Hilfshypothesen erklärt werden.

Auf der anderen Seite hat man angenommen, dass das Metall selbst in zwei verschiedenen Formen zu existieren vermag. Schönbein hat sich zuerst in diesem Sinn geäussert, ebenso Hittorf, der

[1]) A. Finkelstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 107 (1902).

von einem Zwangszustand spricht, F. Krüger und A. Finkelstein[1]) haben an die Stelle dieser recht unbestimmten Andeutungen eine näher ausgebildete Vorstellung gesetzt, wie man sich diesen Zwangszustand vorstellen könnte, indem sie annehmen, dass Metalle, die Ionen verschiedener Wertigkeit bilden können, Teile enthalten, die sich ähnlich voneinander unterscheiden wie die Ionen verschiedener Wertigkeit in der Lösung. Die Passivität der Metalle beruht nach ihnen auf einer Verschiebung des Verhältnisses ihrer verschiedenwertigen Bestandteile. So einleuchtend diese Annahme ist und so sehr sie auch durch den bekannten Versuch von Hittorf[2]) gestützt wird, bei dem sich zeigte, dass aktives Chrom als Chromosalz, passives dagegen als Chromsäure in Lösung geht, so hat sie doch keine allgemeine Anerkennung gefunden und zwar wohl hauptsächlich aus dem Grunde, weil sie ebenso wie die anderen Erklärungsversuche zu willkürlich erschien. Denn das Auftreten von zwei verschiedenen Formen ein und desselben Metalles von so abweichenden chemischen Eigenschaften, wie sie im aktiven und im passiven Zustand beobachtet werden, war durch keine andere Tatsache gestützt und schien daher unwahrscheinlich.

Die Vorstellungen, die N. Bohr[3]) über den Aufbau der Atome entwickelt hat, lassen aber diese „Wertigkeitstheorie" in neuem Lichte erscheinen. Nach diesen Vorstellungen zeigt eine Anzahl von Metallen, die im mittleren Teil der grossen Perioden des Systems stehen, ein eigenartiges Verhalten, das damit zusammenhängt, dass bei ihren Atomen die Ausbildung der inneren Elektronengruppen erfolgt. Diese Metalle sind ausgezeichnet durch eine verhältnismässig geringe chemische Verschiedenheit gegenüber dem vorausgehenden und dem folgenden Element, durch ihren Paramagnetismus, ihre Fähigkeit, gefärbte Ionen zu bilden und einen Wechsel in der Wertigkeit der Ionen. Letzteren führt Bohr darauf zurück, „dass sozusagen ein Gleichgewicht der Bindung der beiden Bahntypen herrscht". Es ist nun leicht verständlich, dass es auch im metallischen Zustand zwei Formen gibt. die den Ionen verschiedener Wertigkeit entsprechen und sich durch ihr chemisches und elektromotorisches Verhalten unterscheiden.

Es ist nun sehr bemerkenswert, dass gerade diejenigen Metalle, die die Erscheinung der Passivität am deutlichsten zeigen, zu dieser

[1]) A. a. O.

[2]) Zeitschr. f. physik Chemie **25**, 729 (1898).

[3]) Zeitschr. f. Physik **9**, 1 (1922). — Über den Bau der Atome, Nobelvortrag, Leipzig 1922. Paneth, Ergebnisse der Naturwissenschaften, Berlin 1922, S. 362.

Gruppe gehören: die Elemente der Eisen- und der Platingruppe, das Chrom und das Niob. Soviel nun auch die Wertigkeitstheorie durch Heranziehung der Bohrschen Anschauungen an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat, so stellt sich ihr doch die Schwierigkeit entgegen, dass sie, wenigstens in ihrer gegenwärtigen Form über den Einfluss der Anionen auf die Passivität keine Rechenschaft gibt, wenn man nicht zu recht willkürlichen Hypothesen wie etwa der Annahme eines katalytischen Einflusses der Anionen auf die Umwandlung der beiden Formen seine Zuflucht nehmen will.

Ähnliches gilt für die übrigen zur Erklärung der Passivität aufgestellten Hypothesen. Und so ist die Frage nach der Abhängigkeit der Passivität vom Anion ganz ungeklärt, auf welchen Standpunkt über die Ursache der Passivität man sich auch stellen mag.

Das Tatsachenmaterial, das über den Einfluss der Anionen auf die Passivierungserscheinungen vorliegt, ist nicht sehr gross. Den älteren Untersuchungen von Schönbein und Mousson, durch die gezeigt wurde, dass passives Eisen durch Salzsäure aktiviert und aktives in salzsaurer Lösung nicht passiviert wird, schliessen sich die neueren Beobachtungen von Hittorf, Finkelstein, Le Blanc und Levy und von Byers an, die die Erscheinung genauer verfolgten. Die meisten Versuche sind mit den Metallen der Eisengruppe ausgeführt[1]).

Es kommt natürlich vor allem darauf an, wie man die Passivität definiert. Die wichtigsten Änderungen, welche das Metall durch seine Passivierung erfährt, sind folgende: 1. Es löst sich nicht mehr in verdünnter Salpetersäure; 2. es geht als Anode nicht mehr in Lösung; 3. von einer bestimmten Polarisationsspannung an bzw. von einer bestimmten Stromdichte an steigt das Potential der Elektrode stark an und damit sinkt die Stromstärke sehr beträchtlich, häufig fast bis auf 0. Alle drei Erscheinungen sind von den verschiedenen Autoren als Kennzeichen der Passivierung angesehen worden. Während die erste und zweite Erscheinung wohl stets zusammen auftreten, gilt dies nicht mehr für die dritte. Es werden später mehrere Versuche mitgeteilt werden, bei denen der sprungweise Anstieg der Spannung eintritt, ohne dass das Metall die Fähigkeit als Anode in Lösung zu gehen, verliert.

---

[1]) Die umfangreiche Literatur über Passivität ist mehrfach zusammenfassend bearbeitet worden. S. H. L. Heathcote, Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 899 (1907); H. Byers, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1718 (1908); E. Grave, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **8**, 91 (1911); C. W. Bennet und W. S. Burnham, Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 377 (1916); F. Förster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 3. Auflage, Leipzig 1922, S. 223 f. u. S. 415 f.

Le Blanc und Levi[1]) sowie Byers[2]) betrachten den Vorgang 2 als Kennzeichen der Passivität. Ich habe jedoch den Eindruck, dass das plötzliche Ansteigen der Spannung das charakteristischste Merkmal der Passivität bildet und es soll daher im folgenden der Punkt, bei dem dieses eintritt, als Beginn der Passivierung angenommen werden. Wie dieser Punkt von der Natur des Elektrolyten abhängt, ist bisher nicht systematisch untersucht.

Durch die Herren R. Steinherz und F. Eisenkolb[3]) wurden im physikalisch-chemischen Institut der deutschen Universität in Prag Versuche ausgeführt, um genaueren Aufschluss über den Einfluss des Elektrolyten auf die Passivierbarkeit zu erhalten. Es schien vor allem wichtig, ein grösseres Tatsachenmaterial anzusammeln, ohne von bestimmten Vorstellungen über die Ursache der Passivität auszugehen.

Nickel.

Nach Versuchen von F. Eisenkolb.

Die Passivierung wurde in ähnlicher Weise wie von C. Fredenhagen[4]) durch Aufnahme der Stromspannungskurven verfolgt, wobei eine kleine Anode aus dem betreffenden Metall einer grossen Platinkathode gegenüberstand. Das Potential der ersteren wurde gegen eine Kalomelelektrode gemessen und auf die Wasserstoffelektrode als Nullpunkt umgerechnet. Es wurden in der Regel nur die Kurven aufgenommen, bei denen der Übergang vom aktiven in den passiven Zustand eintritt, indem die angelegte Spannung allmählich gesteigert wird. Verfährt man umgekehrt, so erhält man bekanntlich nicht die gleiche Kurve, sondern das Potential, bei dem das Metall wieder aktiv wird, liegt tiefer. Die Genauigkeit, mit der sich das Passivierungspotential so bestimmen lässt, ist wegen der unvollständigen Reproduzierbarkeit der Erscheinung nicht sehr gross, doch werden die Fehler in den meisten Fällen nicht mehr als $\pm$ 0·02 Volt betragen. Ausserdem spielt die Zeit des Stromschlusses und die Vorgeschichte eine Rolle, wie schon von vielen früheren Beobachtern erwähnt worden ist. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muss man daher auch in bezug auf die Zeit immer unter gleichen Bedingungen arbeiten. Es wurde stets eine Minute nach Stromschluss eine Ablesung gemacht.

---

[1]) Festschrift für S. Boltzmann, Leipzig 1904, S. 183.
[2]) A. a. O.
[3]) Die Arbeiten werden im Jahrgang 1924 der Zeitschr. f. Elektrochemie erscheinen.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 1 (1903); **63**, 1 (1908).

Für Nickel in Schwefelsäure ergaben sich ganz ähnlich Kurven wie die von Fredenhagen und die von Finkelstein beim Eisen beobachteten Kurven (Fig. 1). Eine Abhängigkeit des Passivierungspotentials von der Konzentration der Säure konnte in Übereinstimmung mit Finkelstein nicht beobachtet werden. Das Passivierungspotential lag bei allen diesen Versuchen bei 0·34 Volt. Die übrigen untersuchten Sauerstoffsäuren, nämlich Überchlorsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Phosphorsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Weinsäure und Borsäure wie

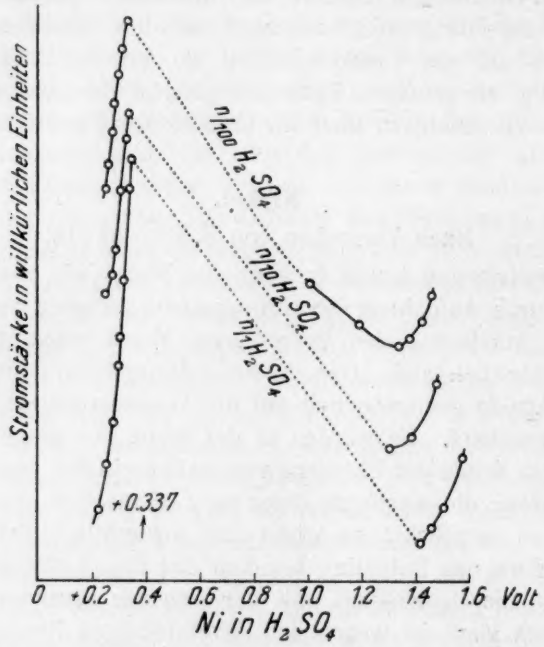


Fig. 1.

auch die Kieselfluorwasserstoffsäure zeigten einen ganz ähnlichen Verlauf der Erscheinung und ergaben sehr nahe den gleichen Wert wie die Schwefelsäure.

In verdünnter Salzsäure konnten in Übereinstimmung mit den Messungen anderer Autoren bei einer Konzentration von $^1/_{100}$ norm. keine deutlichen Anzeichen einer Passivierung beobachtet werden, wohl aber zeigten sich diese in konzentrierteren Lösungen, nur mit dem Unterschiede gegenüber der Schwefelsäure, dass hier ein wesentlich höheres Potential zu Passivierung erforderlich ist, und dass keine Gasentwicklung auftritt, sondern das Metall anscheinend ebenso wie

unterhalb dieses Punktes in Lösung geht. Die folgende Tabelle und die Kurve 2 zeigt den Verlauf der Erscheinung in normaler Salzsäure bei der Passivierung und der Aktivierung.

Ni in $^1/_1$ norm. *HCl*; Oberfläche der Elektrode 1.55 qmm.

Angelegte Spannung	Zeit in Min. fortlaufend	Stromstärke in willkürl. E.	Elektroden-potential i. Volt
0	1	0·6	+ 0·162
0·4 Volt	2	1·4	0·220
0·8	3	3·5	0·318
1·2	4	6·8	0·396
1·6	5	10·2	0·442
2·0	6	13·6	0·503
2·4	7	16·3	0·565
2·8	8	19·9	0·671
3·2	9	21·0	0·822
	9·5	15·9	+ 1·45
3·6	10	15·3	1·88
4·0	11	14·3	2·44
4·4	12	15·1	2·74
4·8	13	15·5	3·12
5·6	15	17·5	3·61
6·4	17	20	4·10
7·2	19	24	4·59

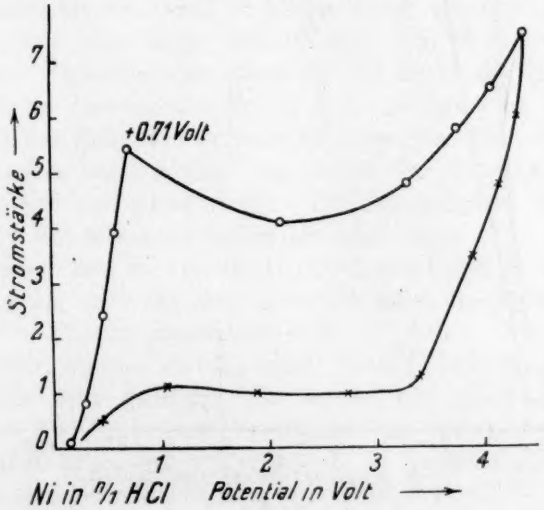


Fig. 2.

Wenn die Salzsäure verdünnt wird, so wird der Passivierungspunkt immer undeutlicher und ist bei $^1/_{100}$ norm. Säure nicht mehr mit Sicherheit erkennbar.

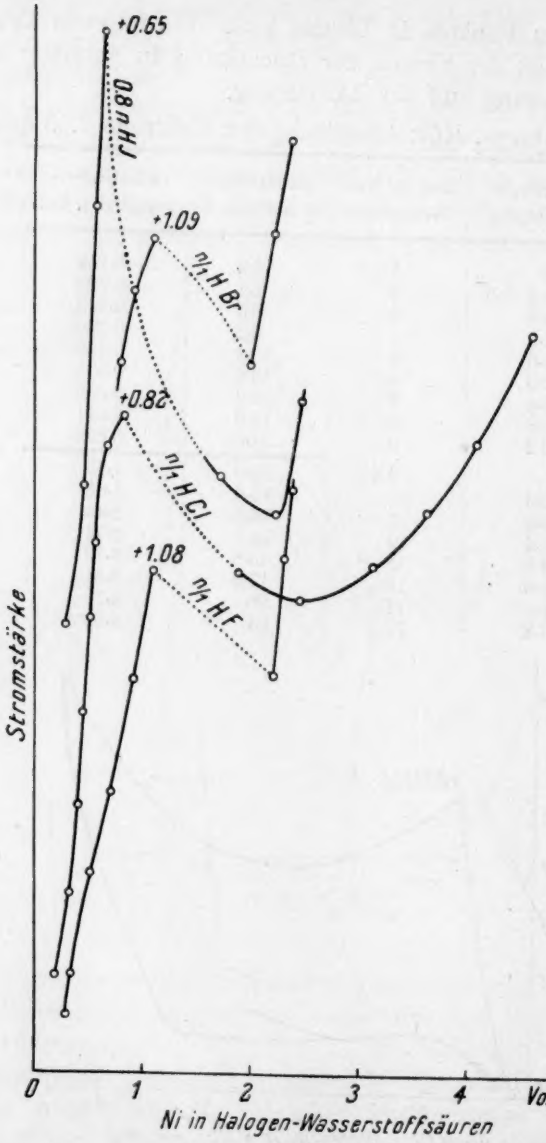


Fig. 3.

Ebenso verhalten sich Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Fluorwasserstoff und Rhodanwasserstoff, doch sind die Werte der Passivierungspotentiale hier andere und zwar auffallenderweise beim Jodwasserstoff am niedrigsten und beim Bromwasserstoff am höchsten.

In normaler Lösung wurde gefunden:

$$HF = 1{\cdot}08$$
$$HCl = 0{\cdot}82$$
$$HBr = 1{\cdot}09$$
$$HJ = 0{\cdot}65$$

Versuche, die mit Mischungen verschiedener Säuren ausgeführt wurden, ergaben, dass, wenn man der Schwefelsäure wachsende Mengen von Salzsäure zusetzt, das Passivierungspotential mit der Konzentration der letzteren ansteigt, setzt man dagegen der Salzsäure Schwefelsäure zu, so ist der Einfluss anfangs ganz unmerklich und noch bei gleichen Mengen beider Säuren ist das Passivierungspotential nur wenig von demjenigen der reinen Salzsäure verschieden.

Eisen verhält sich den Halogenwasserstoffsäuren gegenüber, abgesehen von den Zahlenwerten, ebenso wie Nickel, desgleichen nach einigen vorläufigen Versuchen das Kobalt.

Zinn.

Nach Versuchen von R. Steinherz.

Die Passivität des Zinns ist bisher wenig untersucht worden, obwohl sie schon sehr lange bekannt ist. Buchholz und Ritter[1]) haben zuerst Beobachtungen gemacht, aus denen die Passivierbarkeit dieses Metalles hervorgeht. Schon lange bekannt ist auch die Tatsache, dass das Zinn sich in sehr konzentrierter Salpetersäure nicht auflöst, sondern blank bleibt. Sie bildete den Ausgangspunkt für die Untersuchungen von Schönbein. Die Salpetersäure muss aber hier eine höhere Konzentration haben als beim Eisen.

In neuerer Zeit ist von H. Goldschmidt und M. Eckart[2]) gefunden worden, dass das Zinn sich auch durch anodische Polarisation in alkalischer Lösung passivieren lässt.

Es wurde geprüft, ob das nicht auch in saurer Lösung möglich ist, und dies auch gefunden. Es wurden nur saure Lösungen untersucht, weil hier einfachere Verhältnisse zu erwarten sind und die Bildung einer schützenden Oxydschicht in diesem Falle wenig wahrscheinlich und jedenfalls nicht direkt erkennbar ist.

Die Ausführung der Versuche geschah in ähnlicher Weise, wie sie oben für das Nickel angegeben ist. Als Passivierungspotential wurde

[1]) Vgl. W. Ostwald, Elektrochemie, Leipzig 1896, S. 187 f.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 389 (1906).

auch hier der Punkt angenommen, bei dem der sprungweise Abfall der Stromstärke einsetzt.

Das Zinn zeigte sich passivierbar in Schwefelsäure, Salzsäure, Jodwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure, nicht passivierbar in Salpetersäure, Jodsäure, Überchlorsäure und Essigsäure.

Es verhält sich also sehr auffallend, wenn man es mit dem Eisen oder Nickel vergleicht. Während bei diesen Metallen in allen Sauerstoffsäuren Passivierung eintritt, in den Halogenwasserstoffsäuren dagegen nicht oder nur schwer, wird das Zinn auch in den letzteren passiv, dagegen nicht in allen Sauerstoffsäuren.

Auch in anderer Hinsicht besteht ein wesentlicher Unterschied: Eisen und Nickel gehen als Anode in Sauerstoffsäuren nicht oder nur in sehr geringer Menge in Lösung, wenn sie passiv sind, sondern entwickeln Sauerstoff und verhalten sich ähnlich wie Edelmetalle. Beim Zinn dagegen konnte dies nicht beobachtet werden, die Sauerstoffentwicklung setzt vielmehr hier erst bei Spannungen ein, die hoch über dem Passivierungspotential liegen.

Dieses ganz verschiedene Verhalten lässt es fraglich erscheinen, ob die Erscheinung in beiden Fällen auf die gleiche Ursache zurückzuführen ist.

Hittorf hat die wichtige Beobachtung gemacht, dass beim Chrom der Übergang vom aktiven in den passiven Zustand mit einem Wechsel der Wertigkeit, mit dem es in Lösung geht, verbunden ist. Es wurde geprüft, ob das Zinn sich ebenso verhält. Dabei ergab sich für die Wertigkeit, mit der das Zinn in doppelt normaler Salzsäure in Lösung geht,
unterhalb des Passivierungspotentials 1·8 und 1·8 bei zwei Versuchen,
oberhalb des Passivierungspotentials 1·8 und 2·0 bei zwei Versuchen.

Die in Lösung gegangene Zinnmenge wurde nach der Methode von Boller[1]) bestimmt. Die Genauigkeit ist bei den kleinen Mengen, um die es sich hier handelt, nicht sehr gross, doch genügt sie, um einwandfrei festzustellen, dass das Zinn in beiden Fällen zweiwertig in Lösung geht; denkbar wäre es allerdings auch, dass das Zinn in einem Fall sich zunächst als Stannijon auflöst und dieses sekundär durch die Elektrode reduziert wird. Jedenfalls geben die Versuche keinen Anhaltspunkt für die Annahme, dass die Passivierung beim Zinn mit einem Wechsel der Wertigkeit verknüpft ist.

---

[1]) S. Treadwell, Analytische Chemie, 10. Aufl., Leipzig 1922, S. 587.

Die Versuche zeigen, wie sehr die Passivierungserscheinungen vom Anion abhängen und wie verschieden dieser Einfluss bei den verschiedenen Metallen ist. Ich sehe keinen Weg, diese Beobachtungen mit einer der bekannten Hypothesen über die Ursache der Passivität in ungezwungener Weise in Einklang zu bringen und es scheint mir verfrüht, an diese Beobachtungen Betrachtungen über diese Hypothesen oder eine eventuelle andere Ursache der Passivität anzuschliessen. Ich glaube aber, dass die Vorstellungen, die man sich über die Ursache der Passivität bildet, an der Tatsache des auffallenden Einflusses der Anionen nicht vorbeigehen dürfen und dass sie nur dann als erfolgreich angesehen werden können, wenn sie darüber Aufklärung zu geben vermögen.

Zusammenfassung.

Die Passivität von Nickel und Zinn in saurer Lösung wurde durch Bestimmung des Punktes, in dem ein plötzlicher Anstieg der Spannung eintritt, festgestellt.

Beim Nickel wurde Passivität beobachtet in allen Sauerstoffsäuren und zwar bei annähernd der gleichen Spannung, unabhängig von der Konzentration der Säure, ferner in konzentrierteren Lösungen von Halogenwasserstoffsäuren und von Rhodanwasserstoffsäure. Bei diesen war das erforderliche Potential merklich höher als bei den Sauerstoffsäuren und für die einzelnen Säuren verschieden; das Metall geht in diesen Fällen auch im passiven Zustand in Lösung.

Zinn erwies sich passivierbar in Schwefelsäure, Salzsäure, Jodwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure, dagegen nicht in Salpetersäure, Jodsäure, Überchlorsäure und Essigsäure.

Es zeigte sich, dass es sowohl im aktiven als im passiven Zustand zweiwertig in Lösung geht.

Note on the Temperature Coefficient of the Mobility of Ions in Liquids.

By

F. A. Lindemann.

(Eingegangen am 13. 4. 24.)

Since the discovery of the transport numbers by Hittorf it has been known that ions move in an electrolyte with definite velocities. In dilute solutions these velocities depend only upon the ion and the solvent. They vary very considerably with the temperature, the coefficient being largest for the slowest ions and vice versa. The object of this note is to suggest an explanation for these facts.

It is customary, though scarcely perhaps justifiable unless the ions are strongly hydrated, to consider the ions as obeying Stokes' law. In this paper it is proposed to sketch out a more fundamental method of treatment. Admittedly all the hypotheses have been simplified to the last extreme and numerous sources of error are neglected. It seems likely, however, that this will not materially alter the results.

In dilute solutions interionic collisions may be neglected and collisions between solvent molecules are only of secondary interest. If one neglects the distribution of velocities according to Maxwell's law, one need only therefore consider the collisions of ions of charge ne mass m and mean velocity $v = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ with solvent molecules of mass M and mean velocity $V = \sqrt{\frac{3kT}{M}}$. We will assume that after collision all directions of motion relative to the common centre of gravity may be treated as equally probable. If the motion of the ion under the influence of the field F after such a collision is u_0 it will at the end

of its free path have acquired a velocity

$$u_0 + u_1 = u_0 + \frac{Fne\tau}{m},$$

τ being the time between collisions. If after collision all directions relative to the centre of gravity may be treated as equally probable, it will on the average retain a fraction $\frac{m}{M+m}$ of this acquired velocity. Therefore

$$\frac{m}{M+m}\left(u_0 + \frac{Fne\tau}{m}\right) = u_0 \quad \text{or} \quad u_0 = \frac{Fne\tau}{M}.$$

Since u_0 increases uniformly to $u_0 + u_1$ therefore the mean velocity of the ion in the direction of the field will be

$$u = u_0 + \frac{u_1}{2} = Fne\tau\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{2m}\right).$$

The time τ between collisions is as a first approximation $\frac{l}{r}$ l being the mean free path and r the mean relative velocity. Since for all attainable fields u is negligible compared to v or V one can use the well-known formula of the kinetic theory of gases for r and write, for $v > V$,

$$r' = \frac{3v^2 + V^2}{3v}$$

and for $v < V$,

$$r'' = \frac{3V^2 + v^2}{3V}.$$

Since $MV^2 = mv^2 = 3kT$ therefore the migration velocity for unit field becomes

$$u' = \frac{nel}{2kT} \cdot v \cdot \frac{2m+M}{m+3M} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{ne}{\sqrt{kT}} \cdot \frac{l}{\sqrt{m}} \cdot \frac{2m+M}{m+3M}$$

and

$$u'' = \frac{nel}{2kT} \cdot V \cdot \frac{2m+M}{3m+M} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{ne}{\sqrt{kT}} \cdot \frac{l}{\sqrt{M}} \cdot \frac{2m+M}{3m+M},$$

u' referring to the case where $M > m$ and u'' to the case where $M < m$[1]).

One sees that for equal temperatures and free paths the mobilities should be greatest for light ions and become constant for heavy ions. That the ions of elements of small atomic weight do not obey this

[1]) It is evident that this derivation neglects velocity gradients in the liquid near the ion and can therefore only hold for particles of molecular dimensions.

rule may be due either to their being hydrated or to the free path not being the same for all ions. It would seem that the latter is at any rate a reasonable explanation. The folliwing table gives the free paths calculated from this formula for a number of monovalent ions. The masses of the ions are taken as equal to the atomic weights, the molecular weight of water being taken as 36.

	$u \cdot 10^5$	$l \cdot 10^9$
Li	35·5	0·50
Na	44·4	0·68
K	65·3	1·05
Rb	70·5	1·20
Cs	70·5	1·21
F	48·3	0·72
Cl	65·9	1·04
Br	70·0	1·18
I	68·8	1·17
H	318	1·82
OH	174	2·52

The free paths are of the right order and as one might expect there is a remarkable similarity between their values for Na^+ and F^-, K^+ and Cl^-, Rb^+ and Br^- and C_s^+ and I^-. If these ions resemble one another closely, as no doubt they do, their paths may well be of almost equal lengths. The only ions which have inordinately long free paths are H^+ and OH^-. As has been suggested by Professor Lorenz it does not seem improbable that when the ions are common to solute and solvent a large spurious free path is simulated. An OH^- ion for instance colliding with a water molecule might well combine with one H atom releasing a new OH^- ion whose distance from the first would appear for purposes of calculation as added to the free path.

It should be added that the free path of the polyvalent ions come out much smaller. Presumably this is due to a tendency of the polar molecules to approach them, leading so to speak, to an abnormal density in their neighbourhood. This effect no doubt occurs in the case of the monovalent ions but to a less extent. If the effect of dissolving salts upon the polymerisation of water were accurately known it should in principle be possible to calculate from the contraction the free paths and migration velocities. It is perhaps significant that the contraction on dissolving a salt giving polyvalent ions is much greater than that produced by salts with monovalent ions.

The above equation gives at once a rough idea of the temperature coefficient of the migration velocity. The observed temperature coefficients vary from 0·0265 to 0·0157. It is evident that the term $T^{-1/2}$ will only account for a small fraction of this. Similarly any reasonable change in M due to dissociation of the $(H_2O)_2$ molecules can make but very little difference. The main change is clearly in the free path l. Quite apart from the change in the abnormal concentration referred to above, a large change is to be expected simply on account of the thermal expansion of the liquid. If α is the cubical expansion coefficient of the solution on the distance between the centres of the molecules d is increased on raising the temperature 1° by an amount $\frac{\alpha d}{3}$. The free paths are therefore increased from l to $l + \frac{\alpha d}{3}$, i. e. by a fraction $\frac{\alpha}{3} \cdot \frac{d}{l}$. As has been shown above, the free paths are of the order of $5 \cdot 10^{-10}$ to 10^{-9} cm. The mean distance between the centres of neighbouring $(H_2O)_2$ molecules is about $4{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$. One would expect therefore the free paths to increase by about 44 to 88 times the linear expansion of the solution, i. e. a quantity of the order of 1%. Further, it is obvious that the smaller the free path, i. e. the lower the migration velocity, the greater will be the effect of the thermal expansion of the solution, i. e. the greater will be the temperature coefficient of the migration velocity. This is the rule found empirically many years ago mentioned at the outset.

Similar considerations of course govern the viscosity in a liquid and similar rules are found. The close agreement between viscosity and reciprocal mobility shows the relation clearly. The viscosity of course contains another variable as momentum can be transferred from one part of the molecule to another.

Though it would take too long to go into the question of the hydration of ions, perhaps a word should be said upon the implications of the above considerations. The whole question lies in the definition ot the word. If by hydration is meant that there will be a somewhat increased density of solvent near ions, clearly this theory implies its occurrence. If on the other hand one means that the water molecules are combined with the ion and travel with it as a quasi-rigid entity, the above considerations do not confirm this view. Supposing this were true the surface of the ion would be comparatively large and the time between collisions, and therefore the somewhat nebulous quantity which we have called the free path, would be very

much smaller than it would be for the unhydrated ion. The above values, while plausible for a simple ion, would therefore be extremely improbable for a large system. On the other hand the above considerations show that travelling ions will tend to transfer solvent; as we have seen at each collision the ion keeps on the average $\frac{m}{M+m}$ of its momentum in the direction of the field; the rest, a fraction $\frac{M}{M+m}$ must therefore be transferred to the solvent molecule. It is evident from this that, other things being equal, light ions such as Li should transfer more momentum to the solvent than heavy ions. Hence they should tend to transfer solvent in the direction they are travelling and present the phenomena usually attributed to hydration. To enter here into the whole question would exced the limits of this note.

Possibly however this sketch may ultimately provide an alternative point of view if the current theory of hydration has to be modified.

Oxford, The Clarendon Laboratory,
April 9th, 1924.

Bildung und Zerfall von Phosgen in der Wärme.

Von

Max Bodenstein und Heinrich Plaut.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 16. 4. 24.)

Der Wunsch, durch sorgfältiges Studium der Reaktionsgeschwindigkeit einer grossen Anzahl von Gasumsetzungen, an denen Chlor beteiligt ist, Aufschluss zu gewinnen über den „Mechanismus" dieser Vorgänge und damit erheblichere Beiträge zur Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten zu liefern, hat uns veranlasst, die im Titel genannte Reaktion zu untersuchen. Dass eine solche Untersuchung nicht mit aussergewöhnlichen Schwierigkeiten verbunden sein würde, liessen einzelne Beobachtungen erwarten, die vor längerer Zeit von Bodenstein und Dunant[1]), sowie von Horak[2]) gemacht worden waren, die allerdings darauf hindeuteten, dass immerhin gewisse Anomalien auftreten. Während dann unsere Untersuchung im Gange war (Oktober 1921 bis Februar 1923), erschien eine Arbeit von Christiansen[3]), die sich mit dem thermischen Zerfall des Phosgens befasste. Auf sie wollen wir weiter unten zurückkommen.

Zunächst wollen wir über unsere Untersuchung berichten.

Versuchsanordnung.

Ihre Methode war durch die Tatsache gegeben, dass die Reaktion $CO + Cl_2 = COCl_2$ unter Rückgang des Druckes von 2 auf 1 bei konstantem Volum sich vollzieht, dass also die Druckmessung eine be-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 437 (1908).

[2]) Die Dissoziation des Kohlenoxychlorids, Diss., Berlin 1909.

[3]) Reaktionskinetiske Studier, Kopenhagen, Priors Hofboghandel und Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 99 (1923).

queme Methode zur Verfolgung des Vorgangs ist. Nach den älteren Beobachtungen durfte eine messbare Geschwindigkeit etwa bei 400° erwartet werden. Um diese Temperatur zu erhalten, diente ein als Thermostat ausgebildeter zylindrischer Aluminiumblock von 20 cm Durchmesser und 50 cm Höhe, der senkrecht, in Kieselguhr eingebettet, in einem ebenfalls zylindrischen Blechtopf stand. In den Block war, seinem Mantel unmittelbar anliegend, ein spiralig aufgewundenes Stahlrohr von 10 mm Durchmesser und etwa 3 m Länge eingegossen, das, nach oben in eine weit hinausragende Stahlkapillare ausgehend, als Thermoregulator diente. Dazu arbeitete sein Stickstoffinhalt gegen den unteren Quecksilbermeniskus eines zweischenkligen Barometers, öffnete und schloss an ihm einen Kontakt und schaltete damit Heizstrom ein oder aus. Der durchfloss eine Nickelindrahtwickelung, die, mit Asbest isoliert, den Aluminiumblock umgab, unten etwas enger gewickelt als im mittleren Teil und oben. Dadurch, dass der Regulator dieser Heizquelle unmittelbar anlag, wurden Pendelungen der Temperatur im Innern des Aluminiumblocks praktisch völlig vermieden, und der empfindliche Regulator lieferte sehr befriedigende Temperaturkonstanz.

Das Reaktionsgefäss, ein Zylinder von Phiolaxglas, 5 cm Durchmesser, 25 cm Länge, mit einem kapillaren Stiel, war von unten in eine zentrale Bohrung des Aluminiumblocks eingeführt, neben ihm zur Temperaturmessung ein Thermoelement Silber-Konstantan, das, über die ganze Länge des Reaktionsgefässes verschoben, keine Temperaturschwankungen aufzeigte.

Der kapillare Stiel des Reaktionsgefässes war durch einen Schliff verbunden mit der ebenfalls kapillaren Gasleitung, die einerseits zum Quarzglasmanometer führte, andererseits durch einen Hahn abschliessbar zu den Einführungsleitungen für trockne Luft oder Sauerstoff, für Chlor, für Kohlenoxyd und zu einer Wasserstrahlpumpe. Das Chlor wurde einer Stahlflasche entnommen, in der es von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in möglichster Reinheit geliefert war — wofür ihr auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Das normale Ventil der Flasche war ständig geöffnet, Verschluss und Regulierung des Gasaustritts bewirkte ein Stahlventil, das ganz nach Art der Platinhähne von Bodenstein und Dux[1]) gebaut war und sich in diesem Exemplar vorzüglich bewährte, während manche anderen, insbesondere sobald ihr Innenraum nicht vor feuchter Luft geschützt wurde, weniger zuverlässig waren. Das Chlor war, nachdem zunächst etwa 500 g aus

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 305 (1913).

der Flasche abgesotten waren, praktisch völlig rein. Kohlenoxyd wurde aus Ameisensäure und Schwefelsäure entwickelt, mit Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure gewaschen und über Quecksilber in einem Gasometer[1]) gespeichert; seine Analyse ergab keinen erkennbaren Gehalt an Kohlensäure oder Sauerstoff und durch Absorption in ammoniakalischem Kupferchlorür 99·7 oder mehr Prozent Kohlenoxyd.

Die Schliffe waren Glas auf Glas, oder Glas auf Quarz am Manometer, oder Glas auf Stahl an der Chlorflasche, ohne Fettung aufgesetzt und dann am äussersten Rand mit weissem Siegellack gedichtet. Die Hähne waren mit chlorfestem Fett geschmiert, dessen Konsistenz dicht unter dem Ofen zunächst etwas zu niedrig war, bis diese Stelle durch Zwischenschaltung einer einfachen Wasserkühlung kühl genug gehalten wurde. Danach hat es sich, auch der bescheidenen Beanspruchung durch das gebildete Phosgen gegenüber, gut bewährt.

Diese Apparatur diente zur Ausführung von Messungen, die von Kohlenoxyd und Chlor ausgingen. Es sind später auch einige an der Zerfallsreaktion gemacht worden. Bei ihnen war an die Gasleitung, durch ein Platinventil verschlossen, ein Kölbchen mit flüssigem Phosgen angesetzt, das an der Luftpumpe gründlich entgast war.

Die Versuche über die Bildung von Phosgen wurden so ausgeführt, dass das Reaktionsgefäss mit der Wasserluftpumpe entleert und mit Chlor mehrmals ausgespült wurde. Dann wurde Chlor bis zu einem bestimmten Druck eingelassen, in einigen Fällen dazu Sauerstoff bis zu einem zweiten und immer zum Schluss Kohlenoxyd. Das mischte sich, von unten in das schwere Chlor eintretend, diesem schnell bei, und ohne merkliche Anfangsstörung begann die Reaktion. Bei den Versuchen, die vom Phosgen ausgingen, geschah die Ausspülung des Reaktionsgefässes mit trockener Luft.

Versuchsergebnisse.

Vorversuche ergaben brauchbare Geschwindigkeit in der Gegend um 400°. Hier liegt das Gleichgewicht nach den älteren Beobachtungen durchaus nicht mehr bei völliger Vereinigung der Komponenten. Die Gegenreaktion war daher zu berücksichtigen und hierzu das Gleichgewicht zu messen, da die vorliegenden Messungen nicht zuverlässig genug sind.

[1]) Bodenstein, Ber. d. d. chem. Ges. **51**, 1642 (1918).

Die Messung geschah nur von der Seite $CO + Cl_2$ aus; doch machte es keine Schwierigkeiten, sich aus der Konstanz des Enddruckes der Einstellung des Gleichgewichts zu vergewissern. Zudem kontrollieren die später zu besprechenden Messungen der Geschwindigkeit in beiden Richtungen diese einseitigen Gleichgewichtsmessungen und stellen sie sicher.

Die Einstellung des Gleichgewichts war bei 370° in etwa 72, bei 450° in etwa 8 Stunden sicher vollendet, wenn etwa äquivalente Mengen beider Gase bis zum Druck einer Atmosphäre gemischt wurden. Zur Ermittelung des Gleichgewichtes dienten aus naheliegenden Gründen ausschliesslich solche Versuche mit etwa äquivalenten Mengen von Kohlenoxyd und Chlor.

Tabelle 1 gibt die Beobachtungen: Nr. des Versuchs, Temperatur in Celsiusgraden, Anfangsdrucke von Chlor und Kohlenoxyd, gebildetes Phosgen (alles in mm *Hg*), die Gleichgewichtskonstante $K_p = \frac{[COCl_2]}{[CO] \cdot [Cl_2]}$ (für mm *Hg* als Druckeinheit), endlich die Mittelwerte von Temperatur und K_p.

Tabelle 1.

Nr.	t	Cl_2	CO	$COCl_2$	K_p	Mittelwerte	
50	373·3	350·3	350·2	280·3	17·4	373·3	17·4
30	394·8	350·7	343·2	253·9	33·8		
33	394·8	351·4	342·0	253·9	33·6	394·6	33·6
23	394·5	349·1	340·9	252·7	33·4		
60	413·0	349·3	343·2	231·0	57·5		
63	413·6	345·7	341·0	226·7	60·0	413·5	60·3
64	414·0	344·0	353·1	228·2	63·4		
69	452·2	345·0	343·8	170·5	178·9		
71	450·2	350·5	358·4	175·2	181·9	451·3	182·8
72	451·4	342·6	365·2	174·5	183·9		
73	451·4	319·9	310·0	178·4	186·6		

Die K_p-Werte sind in K_c (Konzentrationen in Mole im Liter) umgerechnet worden. Sie lassen sich darstellen durch die einfache Gleichung

$$\log K_c = -\frac{5710}{T} + 5{\cdot}46.$$

Danach ist in Fig. 1 die ausgezogene Linie gezeichnet

$$\left(\frac{10000}{T} \text{ gegen } \log K_c\right).$$

Neben ihr sind die Beobachtungen der Tabelle 1 aufgetragen, ferner die Ergebnisse von Bodenstein und Dunant, von Horak und von Atkinson, Heycock und Pope[1]). Die seinerzeit ausdrücklich als vorläufig bezeichneten Messungen von Bodenstein und Dunant schliessen sich leidlich den unseren an; die von Horak weichen durchweg im Sinne zu geringer Dissoziation ab, in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass Horak von einem mit unbestimmten Mengen Luft verunreinigten Phosgen ausgehend aus der Druckzunahme auf den Zerfallsgrad schloss. Was die Messungen der englischen Forscher anlangt, so rechtfertigt ihre malerische Regellosigkeit nur mangelhaft die scharfe Kritik, die sie den Beobachtungen von Dunant gewidmet haben.

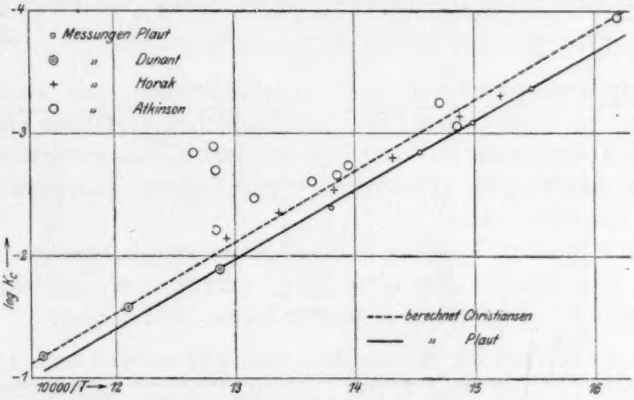


Fig. 1.

Die in der Figur punktierte Linie entspricht einer Berechnung von Christiansen, mit der er diese letztgenannten für seine Zersetzungsversuche extrapoliert hat.

Es mag noch erwähnt werden, dass die Neigung der log K-Linie einer Wärmetönung von 26200 cal. entspricht, in vorzüglicher Übereinstimmung mit Thomsen[2]), der kalorimetrisch 26140 cal. fand.

Die Geschwindigkeit der Phosgenbildung wurde zunächst bei 395° in einer grösseren Zahl von Versuchen gemessen, wobei die Anfangsdrucke der beiden Komponenten stark wechselnd genommen wurden, und wobei ferner in einigen Versuchen mässige, in einigen grosse Mengen von Sauerstoff zugesetzt wurden. Zur Berechnung wurde natürlich zunächst die nach dem Vorgang

$$CO + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2$$

[1]) Journ. Chem. Soc. London **117**, 1410 (1920).

[2]) Thermochem. Unters. II. 359.

zu erwartende Gleichung verwendet:

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_1 \cdot [CO] \cdot [Cl_2] - k_2 [COCl_2] = k_1 \left([CO] \cdot [Cl_2] - K \cdot [COCl_2] \right).$$

Sie führte durchaus nicht zu konstanten k_1-Werten. Inzwischen war Christiansens oben erwähnte Arbeit erschienen, der gefunden hatte, dass seine Zersetzungsversuche im wesentlichen darstellbar waren durch

$$-\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_2 \cdot \sqrt{[Cl_2]} \cdot \left([COCl_2] - \frac{1}{K} \cdot [CO] \cdot [Cl_2] \right).$$

Die Anwendung der entsprechenden Gleichung auf unsere Versuche lieferte dann auch hier ausgezeichnete Konstanz.

Und zwar haben wir die Versuche durchweg „von Punkt zu Punkt" berechnet, einfach mit den beobachteten endlichen $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ und den linear mittleren Konzentrationen (bzw. Partialdrucken) der Reaktionsteilnehmer. Die nach diesem höchst empfindlichen Verfahren erzielte vorzügliche Konstanz der k_1-Werte beweist, dass die angewandte Gleichung wirklich den Vorgang wiedergibt — und dass die Gleichgewichtswerte richtig eingesetzt sind.

Die folgenden Tabellen 2 bis 5 geben einige typische Versuchsreihen, zum Teil mit den ohne $\sqrt{[Cl_2]}$ berechneten Geschwindigkeitskonstanten k_1'. Ihre Daten bedürfen keiner Erläuterung.

Tabelle 2. Versuch 39. $Cl_2 = 343{\cdot}3$ mm. $CO = 341{\cdot}1$ mm. $t = 394{\cdot}7°$.

t	P	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_1' \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^6$
0	708·4	—	—	—
5	690·6	3·56	—	—
10	673·8	3·36	3·39	1·91
15	659·6	2·84	3·19	1·84
20	646·4	2·64	3·28	1·94
25	635·3	2·22	3·04	1·83
30	624·6	2·14	3·20	1·97
35	615·2	1·88	3·06	1·92
40	606·8	1·68	2·97	1·89
45	599·2	1·52	2·89	1·88
55	586·6	1·26	2·65	1·75
60	580·5	1·22	2·84	1·92
70	570·1	1·04	2·65	1·83
80	560·6	0·95	2·73	1·93
90	553·1	0·75	2·40	1·73
105	542·5	0·71	2·57	1·90
120	534·2	0·55	2·32	1·76
135	527·3	0·46	2·18	1·69
150	520·7	0·44	2·35	1·87
165	515·2	0·37	2·21	1·79
180	510·3	0·33	2·22	1·85
				1·85

Tabelle 3. Versuch 34. $Cl_2 = 697{\cdot}5$ mm. $CO = 82{\cdot}0$ mm. $T = 394{\cdot}3°$.

t	P	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_1' \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^6$
0	803·5	—	—	—
5	792·6	2·18	—	—
10	782·6	2·00	4·16	1·76
20	767·5	1·51	4·35	1·68
25	761·5	1·20	4·52	1·76
30	756·6	0·98	4·27	1·67
40	748·8	0·78	4·22	1·66
50	742·8	0·60	4·41	1·75
60	738·8	0·44	4·40	1·75
75	734·4	0·337	4·96	1·97
				1·75

Tabelle 4. Versuch 36. $Cl_2 = 82{\cdot}2$ mm. $CO = 693{\cdot}5$ mm. $T = 394{\cdot}8$.

t	P	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_1' \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^6$
0	799·7	—	—	—
10	791·8	0·79	—	—
20	784·3	0·75	1·57	2·08
30	777·4	0·69	1·65	1·72
45	770·3	0·473	1·23	1·84
60	764·1	0·413	1·30	1·82
75	759·1	0·333	1·21	1·82
90	755·1	0·267	1·10	1·75
120	748·3	0·227	1·11	1·90
				1·85

Tabelle 5. Versuch 41.
$Cl_2 = 341{\cdot}9$ mm. $O_2 = 84{\cdot}6$ mm. $CO = 332{\cdot}8$ mm. $T = 395{\cdot}2°$.

t	P	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_1' \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^6$
0	783·3	—	—	—
5	768·7	2·92	—	—
10	751·1	3·52	—	1·60
15	736·1	3·00	—	1·98
25	712·2	2·39	—	1·89
30	701·7	2·10	—	1·97
35	693·1	1·72	—	1·74
40	684·9	1·64	—	1·87
50	670·0	1·50	—	1·94
55	664·1	1·18	—	1·75
60	658·3	1·16	—	1·90
70	648·1	1·02	—	1·82
80	639·1	0·90	—	1·84
90	630·6	0·85	—	1·99
105	621·4	0·61	—	1·67
120	613·1	0·55	—	1·79
135	606·3	0·49	—	1·80
150	600·3	0·40	—	1·68
180	690·3	0·33	—	1·67
285	668·8	0·20	—	1·55
				1·80

Eine Zusammenstellung aller bei 394·8° ausgeführten Messreihen bietet Tabelle 6.

Tabelle 6.

Versuch Nr.	$t°C$	Cl_2	CO	O_2	$k_1 \cdot 10^6$
23	394·7	349·1	340·9	—	1·87
39	394·7	343·3	341·1	—	1·85
24	394·2	351·1	168·0	—	1·80
25	393·2	347·3	159·0	—	1·77
26	394·8	352·5	82·9	—	1·73
40	395·5	86·2	82·2	—	1·88
28	393·5	163·5	348·9	—	1·79
29	394·5	170·2	355·2	—	1·84
31	396·2	84·5	347·9	—	1·88
32	395·4	84·8	348·9	—	1·82
34	394·3	697·5	82·0	—	1·75
35	393·8	696·0	81·5	—	1·72
36	394·8	82·2	693·5	—	1·85
37	394·9	83·4	692·3	—	1·92
41	395·2	341·9	332·8	84·6	1·80
42	396·0	352·6	331·1	89·2	1·91
44	394·9	88·5	91·6	590·8	1·75
45	394·9	86·9	80·8	595·5	1·83
	394·8				1·82

Diese Zusammenstellung ergibt mit aller Sicherheit, dass die Bildung des Phosgens sich nach der angewandten Geschwindigkeitsgleichung vollzieht, dass also die Bildung des Phosgens, wie nach Christiansen seine Zersetzung, durch Chlor katalysiert wird. Sie zeigt ferner, dass Sauerstoff hier — im Gegensatz zu der photochemischen Umsetzung — ohne jeden Einfluss auf die Geschwindigkeit ist.

Ein besonderer Versuch über die Frage, ob die Reaktion sich in der homogenen Gasphase vollzieht oder an der Gefässwand, ist nicht gemacht worden; die grosse Regelmässigkeit und das Fehlen aller Störungen bei der ausserordentlich starken Variation der Konzentration der Reaktionsteilnehmer macht letzteres schon unwahrscheinlich. Dazu kommt, dass Christiansen festgestellt hat, dass die Zersetzung keine Wandreaktion ist — so ist der Schluss sicher, dass auch die Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor sich in der homogenen Gasphase vollzieht.

Nach den beschriebenen Versuchen wurden eine Reihe analoger bei anderen Temperaturen ausgeführt. Bei der niedrigsten, 348·7°, wurde die Gegenreaktion nicht mehr berücksichtigt, da das stark nach der Phosgenseite verschobene Gleichgewicht zu seiner Messung unverhältnismässig viel Zeit gebraucht haben würde. Es wurden hier nur

Versuche gemacht, bei denen eine Komponente stark überschüssig war, die andere daher praktisch vollkommen in die Verbindung übergeführt wurde.

Sonst ist zu diesen Messungen nichts zu bemerken. Der Verlauf der einzelnen entspricht völlig denen von 394·8°, nur die Beobachtungszeiten waren bei 348·7° bis 6 Stunden, bei 451·5° bis 37 Minuten. Ihre Zusammenstellung liefert Tabelle 7.

Tabelle 7.

Versuch Nr.	$t°$ C.	Cl_2	CO	$k_1 \cdot 10^7$
53	348·9	91·2	695·7	5·01
54	348·7	352·0	344·2	5·16
55	348·6	697·5	89·0	4·77
46	370·4	693·5	86·9	8·7
47	371·2	351·2	89·6	9·9
48	371·4	88·0	702·2	9·6
49	373·0	87·8	351·0	9·0
50	373·5	350·2	350·2	10·5
57	413·6	699·9	83·8	28·6
59	415·1	87·7	688·5	31·6
60	414·9	351·0	344·8	32·4
61	413·0	351·9	86·2	30·1
62	413·9	103·7	396·3	34·0
63	414·4	346·7	342·0	33·1
68	450·2	438·6	98·8	81
69	451·2	345·0	343·8	95
70	452·2	692·2	94·7	79
71	452·2	350·5	358·4	84

Um die k_1-Werte der verschiedenen Temperaturen vergleichbar zu machen, sind sie auf eine gemeinsame Einheit zu reduzieren (1 mm *Hg*, ihre bisherige Einheit ändert sich je mit der Temperatur). Nehmen wir als Einheit die Konzentration von 1 Mol pro Liter, so ist in unserem Falle

$$k_c = k_p \cdot \left(\frac{760 \cdot 22{\cdot}4 \cdot T}{273}\right)^{3/2}.$$

Die so ermittelten k_c-Werte lassen sich darstellen durch

$$\log k_c = -\frac{5741}{T} + 9{\cdot}801.$$

Tabelle 8 enthält eine Zusammenstellung der gemessenen und berechneten Werte:

Tabelle 8.

t° C.	T	$k_{1p} \cdot 10^7$	k_{1c} gef.	k_{1c} ber.
348·7	621·7	4·98	3·81	3·69
371·9	644·9	9·54	7·69	7·93
394·8	667·8	18·2	15·5	16·0
414·2	687·2	31·6	28·0	28·0
451·5	724·5	81·0[1])	77·8	75·2

Die Zunahme der Geschwindigkeit mit der Temperatur — Verdoppelung auf reichlich 20° — liegt in der bei diesen Temperaturen üblichen Grösse.

Danach können wir also mit aller Sicherheit sagen, dass die Phosgenbildung sich im Dunkeln in der Wärme vollzieht nach

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_1 \cdot \sqrt{[Cl_2]} \cdot \Big([CO] \cdot [Cl_2] - K[COCl_2]\Big) \cdot$$

Christiansen hatte die entsprechende Gleichung für die Zerfallsgeschwindigkeit gefunden, und zwar nach einer Versuchsanordnung, die im wesentlichen der unseren entspricht, bei der nur statt des Quarzmanometers ein U-Rohr mit Schwefelsäure zur Druckmessung diente und die Drucke, um möglichst weitgehende Zersetzung herbeizuführen, erheblich kleiner genommen wurden als bei uns.

Aber die relativ einfache Geschwindigkeitsgleichung führte nur dann zur befriedigenden Darstellung der Versuchsergebnisse, wenn an den Beobachtungen gewisse Korrekturen angebracht wurden. Die waren zweierlei: in den Versuchen, bei denen reines Phosgen verwandt wurde, musste der Anfangsdruck, der aus den erst nach 3 oder 4 Minuten beginnenden Messungen extrapoliert wurde, um eine von Fall zu Fall ermittelte Grösse verkleinert werden, die der Konzentration des Chlors addiert, von der des Kohlenoxydchlorids abgezogen wurde. Und auch so konnte eine Konstanz der k_2-Werte nur für ein beschränktes Intervall in jedem Versuch erhalten werden. Bei den Versuchen, die von vornherein Chlor enthielten, wurde eine andere Korrektur benutzt, indem die Geschwindigkeit dargestellt wurde durch

$$-\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_2 \cdot \sqrt{[Cl_2]} \cdot \Big([COCl_2] - \frac{1}{K} \cdot [CO] \cdot [Cl_2]\Big) + \delta \cdot 10^{-\varkappa t}.$$

Hier ist t die seit Beginn des Versuchs verflossene Zeit, δ und $\varkappa$ sind empirische von Versuch zu Versuch wechselnde Konstanten.

[1]) Unter Ausschluss des herausfallenden Versuchs 37.

Was bedeuten diese beiden Korrekturen? Die erste macht den Eindruck, als sei nicht reines Phosgen verwandt, sondern eins, das von vornherein Chlor enthielt; aber es kann als ausgeschlossen gelten, dass das Gas von Christiansen so viel Chlor enthalten hat, wie dieser Korrektur entspricht. Dann wäre diese Korrektur — die ja zu grossen Geschwindigkeiten im Anfang Rechnung trägt — vielleicht darauf zurückzuführen, dass neben der durch Chlor gemäss der Quadratwurzel aus seiner Konzentration katalysierten Reaktion noch eine nicht katalysierte nebenher läuft, die nur Anfangs — bei geringster Chlorkonzentration — neben jener bemerkbar ist, sehr schnell aber dann neben ihr unmerklich wird.

Das wäre plausibel, doch ist immerhin die Bedeutung dieser Korrektur einigermassen unsicher. Noch viel unklarer ist die, welche an den Versuchen mit Chlorzusatz angebracht wurde. So ist es nicht unwahrscheinlich, dass beide auf irgendwelchen Versuchsfehlern beruhen. Einer von denen ist die Verwendung unrichtiger Gleichgewichtswerte. In Fig. 1 (S. 403) ist die Linie der Gleichgewichtskonstanten eingetragen, die Christiansen aus Dunants Messungen extrapoliert hat. Sie liegt merklich abweichend von der, die wir jetzt in dem benutzten Temperaturgebiet gefunden haben.

Berechnet man Christiansens Messungen mit den richtigen Gleichgewichtswerten, so geben die direkten Beobachtungen ohne Korrekturen leidlich konstante k_2-Werte. Seine Tabellen Nr. 12 und Nr. 13 liefern z. B. (von Punkt zu Punkt berechnet):

Tabelle 9.

t	$C_{[CO]} \cdot 10^4$	$C_{[Cl_2]} \cdot 10^4$	$C_{[COCl_2]} \cdot 10^4$	k_2
5·5	0·11	3·35	4·94	—
9	0·18	3·42	4·87	0·198
14·5	0·25	3·49	4·80	0·183
66	0·90	4·14	4·15	0·141
80	1·02	4·26	4·03	0·140

Tabelle 10.

t	$C_{[CO]} \cdot 10^4$	$C_{[Cl_2]} \cdot 10^4$	$C_{[COCl_2]} \cdot 10^4$	k_2
3	0·04	1·66	7·76	—
5·5	0·08	1·69	7·72	0·177
10·5	0·16	1·77	7·64	0·176
13·5	0·21	1·82	7·59	0·171
21·5	0·32	1·93	7·48	0·164
61	0·92	2·53	6·88	0·153
64·5	0·97	2·58	6·83	0·150

Auch Horak gibt Beobachtungen über die Geschwindigkeit des Phosgenzerfalls, die er in der Weise berechnet hat, dass der erste Teil mit der infolge der Autokatalyse ansteigenden Geschwindigkeit weggelassen wurde, und der Rest mit einer um einen empirisch ermittelten Betrag gekürzten Zeit berechnet wurde. Diese Messungen nachzuprüfen hat daher wenig Zweck: der interessanteste Teil fehlt, und der spätere Verlauf ist zudem durch die unsichere Bestimmung des Gleichgewichts ungünstig beeinflusst. Nur bei einem Versuch sind in Form einer Kurve die Anfangsmessungen mitgeteilt — und die fügen sich ganz befriedigend in das benutzte Rechnungsschema, indem sie für das Anfangsgebiet (12 mm Umsetzung von maximal 94), von Punkt zu Punkt berechnet, folgende Konstanten liefern: 0·053, 40, 39, 41, 39, 36, 41, 39, 54, was bei den starken Veränderungen von $[Cl_2]$ natürlich nur möglich ist, wenn dies mit der richtigen Funktion eingesetzt ist.

In ähnlicher Weise und mit ähnlichem Erfolg lässt sich eine Messungsreihe von Dunant berechnen.

Immerhin schien es wünschenswert, mit unserem zuverlässigen — und leicht zu handhabenden — Gerät noch einige Zersetzungsversuche zu machen. Die lieferten vollkommen und ohne Gang das erwartete Resultat, ein konstantes k_2 berechnet, wieder von Punkt zu Punkt, nach der Gleichung

$$-\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_2 \cdot \sqrt{[Cl_2]} \cdot \left([COCl_2] - \frac{1}{K} \cdot [CO] \cdot [Cl_2]\right).$$

Bei einigen von ihnen wurde das Reaktionsgefäss vor dem Eintritt des Phosgens mit trockener Luft mehrmals gründlich ausgespült, bei anderen wurde etwas Chlor vorher eingelassen. Ein Beispiel der ersteren gibt Tabelle 11, eins der letzteren Tabelle 12, und eine Zusammenstellung aller Tabelle 13.

Tabelle 11. Versuch 77.

Luft = 11·7 mm, $COCl_2$ = 213·4 mm. T = 451·3°.

t	P	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_2 \cdot 10^3$
0	248·1	—	—
10	253·2	0·51	1·48
18	260·4	0·72	1·56
30	277·2	1·40	1·49
36	286·4	1·53	1·52
42	295·6	1·53	1·46
48	305·9	1·72	1·64
54	314·3	1·40	1·37
66	329·9	1·39	1·38
72	336·8	1·15	1·41
			1·48

Tabelle 12. Versuch 81.
$Cl_2 = 106{\cdot}5$ mm, $COCl_2 = 202{\cdot}0$ mm. $T = 451{\cdot}3°$.

t	P	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_2 \cdot 10^3$
0	332·5	—	—
4	343·9	2·85	—
8	355·4	2·88	1·50
12	366·5	2·78	1·57
16	375·3	2·20	1·37
22	385·9	1·93	1·40
26	393·3	1·60	1·35
30	398·9	1·40	1·36
			1·44

Tabelle 13.

Versuch Nr.	$t°$ C.	Luft	Cl_2	$COCl_2$	$k_2 \cdot 10^3$
75	451·2	13·7	—	209·5	1·46
76	451·2	11·0	—	215·7	1·44
77	451·3	11·7	—	213·4	1·48
78	451·4	10·3	—	405·5	1·43
79	450·2	10·7	—	117·8	1·42
80	451·3	—	54·0	203·0	1·38
81	451·3	—	106·5	202·0	1·44
82	451·5	—	102·8	139·8	1·39
	451·2				1·43

Es ist danach gar keine Frage, dass die Bildung und der Zerfall des Phosgens durch die verwendeten Geschwindigkeitsgleichungen dargestellt werden — auch das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten $\frac{k_2}{k_1} = 1{\cdot}43 \cdot 10^{-3} : 8{\cdot}0 \cdot 10^{-6} = 178{\cdot}0$ stimmt befriedigend mit den Gleichgewichtskonstanten $K = 182{\cdot}8$ überein.

Deutung der Versuchsergebnisse und Folgerungen.

Wie sind nun diese Beobachtungen zu deuten, was ist der „Mechanismus“ der Vorgänge? Christiansen hat in seiner Habilitationsschrift — nicht in dem in der Zeitschr. f. physik. Chemie veröffentlichten Auszug — zwei Reaktionsfolgen angegeben, die für den Zerfall des Phosgens, und entsprechend natürlich auch für seine Bildung, zu den beobachteten Geschwindigkeitsgleichungen führen. Die eine operiert mit einem intermediär sich bildenden $COCl$, die andere mit Cl_3, beide natürlich (dem $\sqrt{[Cl_2]}$ entsprechend) mit Chloratomen.

Die angenommenen Umsetzungen sind:

	I	II
primäre	$Cl + COCl_2 = COCl + Cl_2$	$Cl + COCl_2 = CO + Cl_3$
	$Cl + CO = COCl$	$Cl + Cl_2 = Cl_3$
	$COCl + Cl_2 = COCl_2 + Cl$	$Cl_3 + CO = COCl_2 + Cl$
	$COCl = CO + Cl$	$Cl_3 = Cl_2 + Cl$
	$Cl + COCl_2 = COCl + Cl_2$	$Cl + COCl_2 = CO + Cl_3$
	$Cl + CO = COCl$	$Cl + Cl_2 = Cl_3$
	$Cl + Cl = Cl_2$	$Cl + Cl = Cl_2$

Hierzu tritt natürlich in beiden Fällen noch $Cl_2 = 2\,Cl$. Christiansen zeigt, dass beide Schemata zu den Ergebnissen der Versuche führen. Man kommt zu dem gleichen Resultat, wenn man die Folge II (die wegen der, wenigstens für geringe Konzentrationen, durchaus plausiblen Annahme der Existenz von Cl_3 unserer Ansicht nach vorzuziehen ist) in folgender Weise formuliert:

1. Bildung	2. Zerfall
a) $Cl_2 \rightleftarrows 2\,Cl$	a) $Cl_2 \rightleftarrows 2\,Cl$
b) $Cl + Cl_2 \leftrightarrows Cl_3$	b) $Cl + COCl_2 = CO + Cl_3$
c) $Cl_3 + CO = COCl_2 + Cl$	c) $Cl_3 \rightleftarrows Cl_2 + Cl$

Die Gleichgewichte 1 a und b (bzw. 2 a und c) müssten ständig eingestellt sein, die Vorgänge 1 c und 2 b wären die, welche Zeit beanspruchen. Dann wäre natürlich $[Cl] = K'' \cdot \sqrt{[Cl_2]}$, $[Cl_3] = K' \cdot [Cl_2]^{3/2}$, und die Geschwindigkeiten von 1 c und 2 b, den Beobachtungen entsprechend,

$$1\,c: \qquad +\frac{d[COCl_2]}{dt} = k' \cdot K' \cdot [CO] \cdot [Cl_2]^{3/2},$$

$$2\,b: \qquad -\frac{d[COCl_2]}{dt} = k'' \cdot K'' \cdot [Cl_2]^{1/2} \cdot [COCl_2].$$

Dabei brauchte nur für den Vorgang $Cl_3 \rightleftarrows Cl_2 + Cl$ zu fordern, dass seine Geschwindigkeit gross ist; eine Annahme, gegen die, bei der sicherlich geringen Wärmetönung des Vorgangs, nichts einzuwenden ist. Die Dissoziation der Chlormolekel vollzieht sich wahrscheinlich nicht schnell, trotzdem kann ihr Gleichgewicht dauernd eingestellt sein, weil die Chloratome ja nicht verbraucht werden — jedes, das nach 1 b verschwindet, erscheint nach 1 c wieder, und umgekehrt bei 2 c und b.

Eine Betrachtung der energetischen Möglichkeit der angenommenen Reaktionen führt nun noch zu einer interessanten Folgerung betreffend die Wärmetönung der Reaktion $3\,Cl_2 = 2\,Cl_3$ bzw. $Cl_2 + Cl = Cl_3$. Wenn wir zunächst einmal annehmen, die Verhältnisse lägen bezüglich der letzteren wie bei der Ozonbildung, so hätten wir (alles in kgcal. = Cal.)

$$3\,O_2 = 2\,O_3 - 68 \text{ Cal. nach Jahns Messungen}^1),$$
$$2\,O = O_2 - 80 \text{ Cal. geschätzt von Born und Gerlach}^2),$$
$$2\,O_2 + 2\,O = 2\,O_3 + 12 \text{ Cal.},$$

und danach $Cl_2 + Cl = Cl_3 + 6$ Cal.

Die Reaktion $CO + Cl_2 = COCl_2$ liefert + 26 Cal. (siehe S. 403).

Also 1 c: $Cl_3 + CO = COCl_2 + Cl + 20$ Cal.;

2 b: $COCl_2 + Cl = CO + Cl_3 - 20$ Cal.

Danach müsste 1 c bei jedem Zusammenstoss der Teilnehmer stattfinden oder wenigstens bei einem von 1 nicht sehr verschiedenen Bruchteil derselben, der nicht temperaturabhängig ist[3]). Ist das aber der Fall, so rührt der Temperaturkoeffizient der gemessenen Bildungsgeschwindigkeit von $COCl_2$ (abgesehen von der geringen Zunahme der Zusammenstösse mit $\sqrt{T}$) nur davon her, dass die Konzentration des Cl_3 im Verhältnis zu der in unseren Geschwindigkeitsgleichungen verwendeten von Cl_2 mit steigender Temperatur zunimmt. Aus diesem Temperaturkoeffizienten müssen wir also die Zunahme von $\frac{[Cl_3]}{[Cl_2]}$ mit der Temperatur und damit die Wärmetönung der Reaktion $3\,Cl_2 = 2\,Cl_3$ exakt ermitteln können.

Nun war unsere Geschwindigkeit darstellbar durch

$$\log k = -\frac{5741}{T} + 9{\cdot}801.$$

Berücksichtigen wir nun, dass ein kleiner Teil dieser Zunahme von k der Zunahme von $\sqrt{T}$ zu verdanken ist, so bleibt für den Teil, der der Vermehrung von Cl_3 entspricht, übrig:

$$\log k_{\text{red.}} = -\frac{5610}{T} + 9{\cdot}801.$$

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **60**, 337 (1908).

[2]) Zeitschr. f. Physik **5**, 441 (1921).

[3]) Vgl. Herzfeld, Ann. d. Physik [IV], **59**, 635 (1919). Dabei ist angenommen, dass das wegen seiner Instabilität kaum mehr als hypothetische Cl_3 ebenso reaktionsfähig ist, wie ein Atom.

Das entspricht einem

$$\frac{d \ln k_{\text{red.}}}{dT} = -\frac{4{\cdot}571 \cdot 5610}{RT^2} = -\frac{25{\cdot}7 \text{ Cal.}}{RT^2}.$$

Das aber ist $= \frac{d \ln [Cl_3]}{dT}$, und da $[Cl_2]$ sich mit T nicht ändert, auch

$$= \frac{d \ln \frac{[Cl_3]}{[Cl_2]^{3/2}}}{dT}.$$

Daraus folgt dann

$$\frac{d \ln \frac{[Cl_3]^2}{[Cl_2]^3}}{dT} = \frac{2 \cdot 25{\cdot}7 \text{ Cal.}}{RT^2}$$

und damit $3\,Cl_2 = 2\,Cl_3 - 51$ Cal.

Die negative Bildungswärme des „Chlorozons" wäre merklich kleiner wie die des Ozons, und wenn es trotzdem bisher allen Beobachtungen entgangen ist — ausser ganz neuen von Venkataramajah[1] —, so wäre das wegen der viel höheren Reaktionsgeschwindigkeit des Chlors und seiner Verbindungen gegenüber dem Sauerstoff durchaus verständlich.

Jetzt haben wir also

$$\begin{aligned} 3\,Cl_2 &= 2\,Cl_3 - 51 \text{ Cal.} \\ 2\,Cl &= Cl_2 + 56 \text{ Cal.}^2) \\ \hline 2\,Cl_2 + 2\,Cl &= 2\,Cl_3 + 5 \text{ Cal.} \\ Cl_2 + Cl &= Cl_3 + 2{\cdot}5 \text{ Cal.} \end{aligned}$$

Damit liefert dann, praktisch ebenso wie oben schätzungsweise aus der Analogie mit Sauerstoff abgeleitet war:

1 c: $Cl_3 + CO = COCl_2 + Cl$ eine Wärmetönung von + 23·5 Cal.

und findet bei jedem Zusammenstoss statt, während die entgegengesetzte Reaktion 2 b entsprechend 23·5 Cal. verbraucht und nur bei bevorzugten Zusammenstössen eintritt.

Diese beiden Folgerungen lassen sich noch prüfen. Die Wärmetönung $3\,Cl_2 = 2\,Cl_3 - 51{\cdot}4$ Cal. erlaubt nach dem Nernstschen Wärmesatz die Konzentration des Cl_3 im Cl_2 zu berechnen. Man erhält

$$\log Kp = \log \frac{p^2_{Cl_3}}{p^3_{Cl_2}} = -\frac{11220}{T} - 1{\cdot}75 \log T - 3.$$

---

[1] Journ. Phys. Chem. **27**, 74 (1923); Chem. Zentralbl. III, 348 (1923).

[2] Wohl, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 36 (1924).

Damit wird log Kp für 395° C., $T = 668$, zu $-24{\cdot}7$, und $p\,Cl_3$ (für $p\,Cl_2 = {}^1/_2$ Atm.) $= 1{\cdot}6 \cdot 10^{-13}$ Atm.[1]).

Die Zahl der Zusammenstösse dieses Cl_3 mit ${}^1/_2$ Atm. CO würde dann bei voller Ausnutzung — in der Schreibweise von Trautz[2]) —

$$4\sqrt{2R\pi} \cdot A \cdot \sqrt{T} \cdot \sqrt{\frac{M + M'}{MM'}} \cdot s^2 \cdot \frac{1{\cdot}6 \cdot 10^{-13} \cdot 0{\cdot}5 \cdot 273^2}{668^2 \cdot 22400^2} \text{ Mole}/CC \cdot \text{sec.}$$

Phosgen liefern, wo $4\sqrt{2R\pi} \cdot A = 5{\cdot}64 \cdot 10^{-28}$ ist, und für s, den mittleren Moleküldurchmesser, schätzungsweise $3 \cdot 10^{-8}$ gesetzt wird.

Alle Zusammenstösse würden demnach

$$6 \cdot 10^{-9} \text{ Mole } COCl_2/CC \cdot \text{sec.}$$

liefern.

Unsere Messungen geben für $\frac{d[COCl_2]}{dt}$ bei ${}^1/_2$ Atm. Cl_2 und ${}^1/_2$ Atm. CO für 395° (Tabelle 2, ein wenig extrapoliert) 3·8 mm $COCl_2$ je Minute, das ist

$$1{\cdot}5 \cdot 10^{-9} \text{ Mole } COCl_2/CC \cdot \text{sec.},$$

mit obigem so gut übereinstimmend, als nach den Unterlagen irgend zu erwarten ist.

Es verdient wohl, betont zu werden, dass hier ein ganz normaler Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit bedingt ist durch die Zunahme der Konzentration eines der Reaktionsteilnehmer, der allerdings in gewisser Weise etwas ähnliches ist, als die übliche aktive Form des gewöhnlichen Stoffes.

Für die Reaktion $Cl + COCl_2 = CO + Cl_3$ können wir die Konzentration von Cl aus den neuen Messungen von Wohl[3]) ableiten. Sie beträgt etwa für den Anfangszustand der Tabelle 12 (107 mm Cl_2) $4 \cdot 10^{-7}$ Atm. Das gibt dann mit 202 mm $COCl_2$ soviel Zusammenstösse, dass

$$3 \cdot 10^{-3} \text{ Mole } COCl_2/CC \cdot \text{sec.}$$

zerfallen könnten, während tatsächlich 3 mm $COCl_2$ je Minute, das sind

$$1{\cdot}1 \cdot 10^{-9} \text{ Mole } COCl_2/CC \cdot \text{sec.}$$

zerfallen. Es führt also hier tatsächlich nur ein bescheidener Bruchteil der Zusammenstösse zum Umsatz.

Damit sind wohl alle Konsequenzen, die man aus dem angenommenen „Mechanismus“ der Bildung und des Zerfalls von Phosgen ziehen

---

[1]) Eine experimentelle Bestätigung für die Berechtigung, bei der Dissoziation $Cl_2 \rightleftarrows 2\,Cl$ die Bildung von Cl_3 zu vernachlässigen, wie es Wohl (loc. cit.) tut.

[2]) Z. B. Zeitschr. f. anorg. Chemie **96**, 8 (1916).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 36 (1924).

kann, in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung. Nur zwei Punkte seien noch ganz kurz berührt.

Unser Schema lässt einen Zerfall chlorfreien Phosgens nicht zu. Das ist natürlich nur so zu verstehen, dass die Geschwindigkeit der Reaktion $COCl_2 = CO + Cl_2$ sehr gering ist gegenüber der von $COCl_2 + Cl = CO + Cl_3$. Herr Dipl.-Ing. Melzer in Hannover hat gerade eine Umsetzung des Phosgens untersucht, bei der unzweifelhaft die erstgenannte Reaktion die Geschwindigkeit bestimmt und dabei so selten eintritt, wie man es nach der Trägheit unseres Phosgenzerfalls in seinen ersten Stadien erwarten muss. Hierüber wird voraussichtlich bald berichtet werden können.

Der andere Gegenstand ist schwieriger: es ist das Problem, die hier beschriebene Bildung des Phosgens in der Wärme und im Dunkeln, die gleiche Reaktion im Licht und die beiden entsprechenden Umsetzungen des Chlorknallgases „unter einen Hut zu bringen". Die drei letztgenannten Vorgänge werden von Sauerstoff gehemmt, der erste nicht, und für jeden sind die Geschwindigkeitsgleichungen verschieden. So ist diese Aufgabe noch nicht gelöst, wenn auch Ansätze dafür vorhanden sind; wir hoffen, auch das wird möglich sein, wenn einige noch im Gange befindliche Experimentalarbeiten abgeschlossen sind.

Zusammenfassung.

Die Reaktion $CO + Cl_2 \rightleftarrows 2\,COCl_2$ wurde im Gebiet von 349 bis 452° untersucht, und zwar zunächst hinsichtlich des Gleichgewichts, dann hinsichtlich der Geschwindigkeit von links nach rechts und in einigen Messungsreihen auch von rechts nach links.

Es ergab sich, dass Geschwindigkeit und Gleichgewicht darstellbar sind durch die Reaktionsfolge:

$$1.\quad Cl_2 \rightleftarrows 2\,Cl$$
$$2.\quad Cl + Cl_2 \rightleftarrows Cl_3$$
$$3.\quad Cl_3 + CO \rightleftarrows COCl_2 + Cl,$$

wobei die Vorgänge 1 und 2 dauernd eingestellte Gleichgewichte sind, die unter 3 die Geschwindigkeit bestimmen.

Dieses Schema stimmt in allen Folgerungen mit den Beobachtungen überein. Als eine besondere Folge liess sich aus ihm ableiten, dass die Reaktion

$$3\,Cl_2 = 2\,Cl_3$$

51400 cal. verbraucht, und dass die Lage ihres Gleichgewichts damit nach dem Nernstschen Wärmesatz zu berechnen ist.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Die Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren, insbesondere der Weinsäure.

Von

Theodor Paul.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität München.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 26. 4. 24.)

I. Die Dissoziationsgleichgewichte.

Zur Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren sind bisher im wesentlichen folgende Methoden vorgeschlagen worden:

1. Die Berechnung aus der durch Zuckerinversion ermittelten Wasserstoffion-Konzentration verdünnter wässeriger Lösungen des sauren Natriumsalzes [J. E. Trevor[1]), Arthur A. Noyes[2]), W. A. Smith[3])].

2. Die Berechnung aus Leitfähigkeitsmessungen an den Säuren [Rud. Wegscheider[4])].

[1]) Über die Messung kleiner Dissoziationsgrade, Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 321 (1892).

[2]) Über die Wasserstoffionabspaltung bei den sauren Salzen, Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 495 (1893).

[3]) Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer organischer Säuren, Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 144, 193 (1898).

[4]) Rud. Wegscheider, Über die stufenweise Dissoziation zweibasicher Säuren, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, Math.-naturw. Klasse, **111**, Abt. IIb, S. 441 (1902); vgl. auch Rud. Wegscheider, Die Ionisationskonstanten des zweiten Wasserstoffions zweibasischer Säuren, Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 740 (1908); Rud. Wegscheider und Noe L. Müller, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren, Monatsh. f. Chemie **33**, 899 (1912); Rud. Wegscheider, Das Dissoziationsschema ternärer Elektrolyte, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 18 (1914); Rud. Wegscheider, Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren (3. Mitteilung), Monatsh. f. Chemie **37**, 251 (1916).

3. Die Berechnung aus der Verteilung der Säure beim Schütteln der wässerigen Lösung des sauren Salzes mit einem geeigneten Lösungsmittel (Äther) [Herbert N. Mc Coy[1]), E. E. Chandler[2])].

4. Die Berechnung aus der Löslichkeit von Kohlendioxyd in der wässerigen Lösung der Neutralsalze gegenüber derjenigen in Wasser [A. K. Datta und N. Dhar[3])].

5. Die Berechnung aus elektrischen Leitfähigkeitsmessungen an den sauren und neutralen Salzen [Herbert N. Mc Coy[1]), E. E. Chandler[2])].

6. Die Berechnung aus der elektrometrisch ermittelten Wasserstoffion-Konzentration der sauren Thallosalze [C. Drucker[4])].

7. Die Berechnung aus den Wasserstoffion-Aktivitäten in Lösungen von Gemischen saurer und neutraler Salze [E. Larsson[5])].

8. Die Ermittlung aus der elektrometrischen Titration [Fr. Auerbach[6])].

Bei meinen Untersuchungen[7]) zur Aufklärung der chemischen Vorgänge, die sich bei der Entsäuerung des Weines mit kohlensaurem Kalk und Dikaliumtartrat abspielen, war es nötig, die zweite Dissoziationskonstante der Weinsäure möglichst genau zu ermitteln. Es handelte sich dabei unter anderem um die Berechnung der Gleichgewichte zwischen den genannten Salzen und Weinsäure. W. A. Smith[8]) berechnete aus der Zuckerinversion in einer verdünnten wässerigen Lösung von Mononatriumtartrat ($v = 128$ Liter/Grammol) auf Grund der von Arthur A. Noyes[9]) aufgestellten Gleichung:

---

[1]) Two new methods for the determination of the secondary ionization constants of dibasic acids, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 688 (1908).

[2]) The ionization constants of the second hydrogen ion of dibasic acids, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 694 (1908).

[3]) Ein neues Verfahren zur Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren, Journ. Chem. Soc. London **107**, 824 (1915). Siehe auch Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 407 (1913).

[4]) Weitere Untersuchungen über die Dissoziation ternärer Elektrolyte, Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 381 (1921).

[5]) Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstanten einiger Säuren aus elektrometrischen Messungen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **125**, 281 (1922).

[6]) Nach einem Vortrag in der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin am 11. Februar 1924.

[7]) Theodor Paul, Die Entsäuerung des Weines mit kohlensaurem Kalk (Chaptalisieren), Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 542 (1915); Theodor Paul, Das chemische Gleichgewicht zwischen Weinsäure und Dikaliumtartrat als Grundlage der Entsäuerung des Weines mit diesem Salz, Zeitschr. f. Elektrochemie **23**, 65 (1917).

[8]) Loc. cit. S. 232.

[9]) Loc. cit. S. 496.

$$K_2 = \frac{(K_1 + m + [H^{\cdot}])[H^{\cdot}]^2}{K_1(m - [H^{\cdot}])}, \qquad (1)$$

in der K_1 und K_2 die Dissoziationskonstanten der Weinsäure auf der ersten und zweiten Dissoziationsstufe, m die Konzentration des Mononatriumtartrates und $[H^{\cdot}]$ die des Wasserstoffions bedeuten, für K_2 den Wert $5{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$. Die mit dieser Zahl angestellten Berechnungen jener Gleichgewichte waren damals mit meinen Versuchsergebnissen nicht in Einklang zu bringen. Auch der von Rud. Wegscheider aus der von W. A. Smith gefundenen Wasserstoffion-Konzentration ($[H^{\cdot}] = 0{\cdot}219$ mg-Ion in 1 Liter) unter Anbringung verschiedener Korrekturen neuberechnete Wert $K_2 = 4{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ sowie der von ihm aus der elektrischen Leitfähigkeit der r-Weinsäure ermittelte Wert $K_2 = 4{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ führten zu keinen brauchbaren Ergebnissen. Am besten eignete sich noch die von Herbert N. McCoy aus der elektrischen Leitfähigkeit des Dinatriumtartrates (G. Bredig) und Mononatriumtartrates (P. Walden) berechnete Zahl $3{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$. Für die Berechnung des Gleichgewichtes zwischen neutralem Calciumtartrat und Weinsäure in wässeriger Lösung wurde von mir seinerzeit (1915) für K_2 der Wert von $3{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$ (McCoy) benutzt, da auf Grund von mehreren von mir ausgeführten Messungen der $H^{\cdot}$-Konzentration von Mononatriumtartrat mit Hilfe der Zuckerinversion und elektrischen Leitfähigkeit bei verschiedenen Verdünnungen der wahrscheinlichste Wert zwischen 3·0 und $3{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$ zu liegen schien. Später (1917) wurde bei der Berechnung des chemischen Gleichgewichtes zwischen Weinsäure und Dikaliumtartrat in wässeriger Lösung auf Grund weiterer Messungen der $H^{\cdot}$-Konzentration von Mononatrium- und Monokaliumtartrat für K_2 der Wert $2{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$ ermittelt. Dieser Wert führte zu einer guten Übereinstimmung zwischen experimentell gefundener und berechneter $H^{\cdot}$-Konzentration.

Bei der grossen Bedeutung, die die genaue Kenntnis der beiden Dissoziationskonstanten K_1 und K_2 der Weinsäure als einer der verbreitetsten Pflanzensäuren für die Lebensmittelchemie und insbesondere für die Weinchemie hat, und da in neuerer Zeit die auf elektrometrischem Wege von anderer Seite erfolgten Neubestimmungen von K_2 teilweise zu wesentlich höheren Werten führten, habe ich unter Benutzung obiger Methoden eine neue Bestimmung von K_2 vorgenommen. Für den den Berechnungen zugrunde liegenden Wert für K_1 wurde von W. Ostwald[1]) und von P. Walden[2]) aus den an wässerigen Weinsäurelösungen angestellten Leitfähigkeitsmessungen in guter Über-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 371 (1889).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 466 (1891).

einstimmung die Zahl $9{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ gefunden. Der Sicherheit halber habe ich den Wert nochmals bestimmt; die bei 18·0° und 76·0° ausgeführten Messungen finden sich in Tabelle 5. Für μ_∞ wurde bei + 18·0° die Zahl 346 benutzt. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions wurde dabei nach F. Kohlrausch[1]) = 315 gesetzt, ein Wert, der mit dem von A. A. Noyes und K. G. Falk[2]) später zu 314·5 berechneten sehr gut übereinstimmt. Zur Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit des primären Weinsäureions $HC_4H_4O_6'$ wurde der von mir für die Beweglichkeit des sekundären Ions ermittelte Wert $^1/_2\, C_4H_4O_6'' = 55{\cdot}6$[3]) benutzt. Die Atomzahl des primären Weinsäureions $HC_4H_4O_6'$ ist ungefähr ebenso gross wie diejenige des sekundären Weinsäureions $C_4H_4O_6''$. Da es nur die Hälfte der elektrischen Ladung trägt, entspricht die Beweglichkeit bei gleichem Potentialgefälle etwa dem halben Wert. Nach R. Wegscheider[4]) ist das Verhältnis bei zweibasischen Säuren annähernd 1 : 1·8, also $l_{HC_4H_4O_6'} = 31$, ein Wert, der zwar nicht ganz sicher ist, sich aber in die Reihe ähnlich konstituierter Säuren gut einfügt. Die Konstante $K_1 = 9{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ kann wohl als sicher gelten, da sich eine Zunahme von K_1 mit steigender Verdünnung erst über $v = 128$ Liter/Grammol deutlich bemerkbar macht.

Zur Neuberechnung von K_2 wurden die Bestimmungen der Wasserstoffion-Konzentration in den wässerigen Lösungen der sauren Alkalisalze durch Zuckerinversionsversuche und elektrische Leitfähigkeitsmessungen benutzt. Die theoretischen Grundlagen hierfür sind insbesondere von Arthur A. Noyes festgestellt und von Rud. Wegscheider in kritischer Weise erweitert worden. Letzterer hat auch durch die Aufklärung der Beziehungen zwischen Beweglichkeit und molekularer Leitfähigkeit sowie durch die Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit der zwei- und mehrwertigen Ionen eine zuverlässige Grundlage für die Ermittlung der Wasserstoffion-Konzentration durch Leitfähigkeitsmessungen geschaffen, die später von Herbert N. McCoy und E. E. Chandler theoretisch und praktisch weiter entwickelt wurde.

1. Die Dissoziationsgleichgewichte und die Grundgleichungen.

In stark verdünnten Lösungen kann bei der Berechnung von K_2 die Konzentration der Stoffe $Na_2C_4H_4O_6$, $NaC_4H_4O_6'$ und $NaHC_4H_4O_6$

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 342 (1907).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 478 (1912).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 548 (1915).

[4]) Vgl. die oben erwähnte Abhandlung von Rud. Wegscheider in den Sitzungsberichten **111**, Abt. IIb, S. 451.

vernachlässigt worden. Doch bedeutet dies, worauf R. Wegscheider aufmerksam gemacht hat, bei $NaHC_4H_4O_6$ eine merkliche Ungenauigkeit, für die gegebenenfalls eine Korrektur anzubringen ist. Auch glaube ich, dass man ähnliche Bedenken in bezug auf die Vernachlässigung von $NaC_4H_4O_6'$ hegen muss[1]). Alsdann gelten die folgenden Gleichungen, wobei die Mengen sämtlicher Stoffe auf 1 Liter bezogen und in Grammol ausgedrückt sind:

1. $$\frac{[H^{\cdot}]\cdot[HC_4H_4O_6']}{[H_2C_4H_4O_6]} = K_1 . \qquad (2)$$

2. $$\frac{[H^{\cdot}]\cdot[C_4H_4O_6'']}{[HC_4H_4O_6']} = K_2 . \qquad (3)$$

3. $$[HC_4H_4O_6'] + [C_4H_4O_6''] + [H_2C_4H_4O_6] = [\text{gelöstes } NaHC_4H_4O_6] = m. \qquad (4)$$

4. $$[Na^{\cdot}] + [H^{\cdot}] = [HC_4H_4O_6'] + 2[C_4H_4O_6'']^2). \qquad (5)$$

Aus den Gleichungen (2), (4) und (5) folgt:

$$[HC_4H_4O_6'] = \frac{(m - [H^{\cdot}])\cdot K_1}{K_1 + 2[H^{\cdot}]} . \qquad (6)$$

$$[H_2C_4H_4O_6] = \frac{(m - [H^{\cdot}])\cdot [H^{\cdot}]}{K_1 + 2[H^{\cdot}]} . \qquad (7)$$

$$[C_4H_4O_6''] = \frac{(m + K_1 + [H^{\cdot}])\cdot [H^{\cdot}]}{K_1 + 2[H^{\cdot}]} . \qquad (8)$$

$$K_2 = \frac{(K_1 + m + [H^{\cdot}])\cdot [H^{\cdot}]^2}{K_1 (m - [H^{\cdot}])} . \qquad (9)$$

Die Gleichung (9) ist identisch mit der von Arthur A. Noyes für K_2 aufgestellten Gleichung (1) zur Berechnung von K_2 aus $[H^{\cdot}]$ der wässerigen Lösungen der sauren Tartrate. Es bedarf also nur der Bestimmung der Wasserstoffion-Konzentration. Sie kann entweder

---

1) Vgl. Fr. Auerbach, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 808 (1913); ferner W. Sonneborn, Das chemische Gleichgewicht von Monokaliumtartrat (Weinstein) in wässerigen und alkoholisch-wässerigen Lösungen. Inaug.-Diss., München 1923. In der letzteren Arbeit wurden bei der Ermittlung der Dissoziationskonstanten des Monokaliumtartrates

$$K_a = \frac{[K^{\cdot}]\cdot[HC_4H_4O_6']}{[KHC_4H_4O_6]}$$

$$K_h = \frac{[H^{\cdot}]\cdot[KC_4H_4O_6']}{[KHC_4H_4O_6]}$$

obige Vernachlässigungen nicht gemacht.

2) Beim Auflösen der Gleichungen wurde $[Na^{\cdot}] = m$ gesetzt, d. h. vollständige Dissoziation des Salzes $NaHC_4H_4O_6$ angenommen.

aus der Zuckerinversionskonstanten oder aus der spezifischen Leitfähigkeit dieser Lösungen ermittelt werden. Nach F. Kohlrausch besteht zwischen der spezifischen Leitfähigkeit einer Lösung von Mononatriumtartrat und den äquivalenten Leitfähigkeiten der einzelnen an der Stromleitung teilnehmenden Ionenarten folgender Zusammenhang:

$$[Na^{\cdot}] \cdot l_{Na^{\cdot}} + [H^{\cdot}] \cdot l_{H^{\cdot}} + [HC_4H_4O_6] \cdot l_{HC_4H_4O_6'} + [C_4H_4O_6''] \cdot 2\, l_{C_4H_4O_6''} = \varkappa. \quad (10)$$

Durch Auflösung dieser Gleichung unter Benutzung von Gleichung (5), (6) und (8) folgt für

$$[H^{\cdot}] = -N_1 \pm \sqrt{N_1^2 + N_2}, \quad (11)$$

worin

$$N_1 = \frac{m\,(2\,l_{Na^{\cdot}} + 2\,l_{C_4H_4O_6''}) + K_1\,(2\,l_{C_4H_4O_6''} + l_{H^{\cdot}} + l_{HC_4H_4O_6'}) - 2\varkappa}{4\,(l_{H^{\cdot}} + l_{C_4H_4O_6''})}. \quad (12)$$

$$N_2 = \frac{K_1\,[\varkappa - m\,(l_{Na^{\cdot}} + l_{HC_4H_4O_6'})]}{2\,(l_{H^{\cdot}} + l_{C_4H_4O_6''})}. \quad (13)$$

Die Gleichungen (11), (12) und (13) sind, abgesehen von der äusseren Form, identisch mit den Gleichungen (26), (24) und (25) auf S. 693 der oben erwähnten Abhandlung von Herbert N. McCoy.

II. Die Bestimmung von K_2 der Weinsäure aus der Zuckerinversion des Mononatrium- und Monokaliumtartrates.

2. Die Ausführung der Zuckerinversionsversuche.

Die Zuckerinversionsversuche wurden im Anschluss an die in meinem Laboratorium ausgeführten Bestimmungen der Inversionskonstanten in Wein und weinhaltigen Gemischen, welche bei höheren Temperaturen eine dunkle Farbe annehmen und zur Polarisation unbrauchbar werden, bei ungefähr + 76° ausgeführt. Als Thermostat diente ein grosses, zylindrisches, doppelwandiges, innen gut verzinntes kupfernes Gefäss mit kupfernem Rückflusskühler, in welchem sich absoluter Alkohol als Siedeflüssigkeit befand[1]). Früher benutzten wir hierzu Tetrachlorkohlenstoff, der den Vorzug hat, dass er nicht feuergefährlich ist, da er nur schwer zum Brennen gebracht werden kann.

[1]) Der in meinem Laboratorium für derartige Zwecke benutzte Apparat hat folgende Masse: Äusserer Durchmesser 29 cm, äussere Höhe 27·5 cm, Höhe und Durchmesser des Innenraumes 23·5 und 22 cm. Eine ausführliche Beschreibung sowie eine Abbildung des Apparates befinden sich in den Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt **23**, 228 (1906). Neuerdings wird in meinem Laboratorium ein handlicher und gut zu regulierender Thermostat benutzt, der eine rasche und ununterbrochene Polarisation auch bei höheren Temperaturen gestattet. Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 745 (1916).

Zuweilen zersetzt er sich aber bei längerem Sieden in metallenen Behältern und bei Zutritt von Wasserdampf unter Abspaltung von Salzsäure. Der Alkohol hat sich dagegen sehr gut bewährt. Um zu verhüten, dass er während des Siedens Wasserdampf aus der Luft aufnimmt, empfiehlt es sich, den Rückflusskühler oben mit einem geräumigen, mit gebranntem Kalk gefüllten U-Rohr zu versehen. Da die Temperatur des Thermostaten infolge des wechselnden Barometerstandes etwas schwankt, werden sämtliche Inversionskonstanten zweckmässig auf + 76·0° umgerechnet. Nach den von uns mit wässerigen Essigsäurelösungen angestellten Versuchen kann diese Umrechnung mit einer für die meisten Fälle genügenden Genauigkeit in der Weise ausgeführt werden, dass man unter Zugrundelegung der von Arrhenius aufgestellten Formel:

$$k_1 = k_2 \cdot e^{A \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}}$$

für die Erhöhung der Temperatur um 0·1° die Zunahme der Inversionskonstanten zu 0·9% annimmt und umgekehrt[1]). Zur Ermittlung der Wasserstoffion-Konzentration aus den Inversionskonstanten wurden Inversionsversuche mit 0·002 norm. wässeriger Salzsäure angestellt, deren $H^{\cdot}$-Konzentration zu 1·97 mg-Ion in 1 Liter angenommen wurde. Hierbei ergab sich, dass die Inversionskonstante einer wässerigen Lösung, die bei Zimmertemperatur 1 mg-Ion $H^{\cdot}$ enthält, bei + 76·0° 0·00397 beträgt. Die mit der Wärmeausdehnung der Lösungen verbundene Konzentrationsverminderung der Stoffe ist hierbei berücksichtigt, worauf noch besonders hingewiesen sei. Die Mononatriumtartrat-Lösungen wurden in der Weise hergestellt, dass die Hälfte der entsprechenden Weinsäuremenge in etwas reinem, kohlensäurefreien Wasser[2]) aufgelöst und nach Zusatz von 1 Tropfen Phenolphtaleinlösung mit ungefähr 0·125 norm. kohlensäurefreier Natronlauge bis zur beginnenden Rötung neutralisiert und hierauf die zweite Hälfte der Weinsäure hinzugefügt wurde. Die Monokaliumtartrat-Lösungen wurden durch Auflösen von reinem nochmals umkristallisierten Weinstein hergestellt.

3. Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt und in Fig. 1 graphisch zur Anschauung gebracht. Die Werte für K_2 sind nach der Gleichung (1) berechnet.

[1]) Vgl. Th. Paul, Die Entsäuerung des Weines mit kohlensaurem Kalk, Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 549 (1915).

[2]) Th. Paul, Apparate zur Herstellung und Aufbewahrung von reinem Wasser in grösserer Menge, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 179 (1914).

Tabelle 1.

Berechnung von K_2 der Weinsäure aus der mit Hilfe der **Zuckerinversion** bei ungefähr $+76°$ bestimmten Wasserstoffion-Konzentration in wässerigen Lösungen von Mononatriumtartrat.

Versuchsanordnung: Zur Bestimmung der Zuckerinversion wurden 10 g Rohrzucker in Wasser gelöst; nach Zusatz der berechneten Menge von $NaHC_4H_4O_6$ wurde mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Die so erhaltenen Lösungen hatten den in den Spalten 2 und 3 angegebenen Gehalt an $NaHC_4H_4O_6$.

Zur Berechnung benutzte Formeln:

$$1.\quad [H^{\cdot}] = \frac{\text{Inversionskonstante bei } +76{\cdot}0°}{0{\cdot}00397}.$$

$$2.\quad K_2 = \frac{(K_1 + m + [H^{\cdot}])[H^{\cdot}]^2}{K_1 (m - [H^{\cdot}])}.$$

$$K_1 = 9{\cdot}7 \cdot 10^{-4}.$$

Nr.	$\frac{\text{Liter}}{\text{Grammol}}$ v	$\frac{\text{Grammol}}{\text{Liter}}$ m	Inversionskonstante bei $+76{\cdot}0°$	$[H^{\cdot}]$ mg-Ion in 1 Liter	$K_2 \cdot 10^5$
1	2	3	4	5	6
		1. Versuchsreihe.			
1	10	0·1	0·00153	0·385	15·5
2	20	0·05	0·00129	0·325	11·2
3	40	0·025	0·00109	0·275	8·3
4	80	0·0125	0·000894	0·225	5·8
5	160	0·00625	0·000764	0·192	4·7
6	320	0·003125	0·000619	0·156	3·6
7	640	0·001563	0·000503	0·127	3·1
8	1280	0·000781	0·000392	0·0987	2·7
		2. Versuchsreihe.			
9	1024	0·000977	0·000430	0·108	2·9
10	1024	0·000977	0·000451	0·114	3·2
11	2048	0·000488	0·000336	0·0846	2·8
12	2048	0·000488	0·000336	0·0846	2·8
13	4096	0·000244	0·0002	(0·05)	(1·7)

Die Versuche lehren, dass die Werte für K_2 bei den Anfangskonzentrationen gross sind und mit zunehmender Verdünnung allmählich abnehmen. Sie nähern sich asymptotisch einem Grenzwert, der ungefähr bei der Verdünnung $v = 1000$ Liter/Grammol erreicht ist. Dies stimmt auch mit der Annahme der praktisch vollständigen Dissoziation

Tabelle 2.

Berechnung von K_2 der Weinsäure aus der mit Hilfe der **Zuckerinversion** bei ungefähr $+76°$ bestimmten Wasserstoffion-Konzentration in wässerigen Lösungen von Monokaliumtartrat.

Versuchsanordnung: Zur Bestimmung der Zuckerinversion wurden 10 g Rohrzucker in Wasser gelöst; nach Zusatz der berechneten Menge von $KHC_4H_4O_6$ wurde mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Die so erhaltenen Lösungen hatten den in den Spalten 2 und 3 angegebenen Gehalt an $KHC_4H_4O_6$.

Zur Berechnung benutzte Formeln:

$$1.\quad [H^{\cdot}] = \frac{\text{Inversionskonstante bei } +76{\cdot}0°}{0{\cdot}00397}.$$

$$2.\quad K_2 = \frac{(K_1 + m + [H^{\cdot}])[H^{\cdot}]^2}{K_1(m - [H^{\cdot}])}.$$

$$K_1 = 9{\cdot}7 \cdot 10^{-4}.$$

Nr.	$\frac{\text{Liter}}{\text{Grammol}}$ v	$\frac{\text{Grammol}}{\text{Liter}}$ m	Inversionskonstante bei $+76{\cdot}0°$	$[H^{\cdot}]$ mg-Ion in 1 Liter	$K_2 \cdot 10^5$
1	2	3	4	5	6
1	80	0·0125	0·000931	0·235	6·3
2	160	0·00625	0·000752	0·189	4·5
3	1280	0·000781	0·000372	0·094	2·4

der sauren Tartrate überein, die bei der Aufstellung der Gleichung (1) gemacht wurde. Wie besonders aus der zweiten Versuchsreihe in Tabelle 1 hervorgeht, nimmt bei der weiteren Verdünnung bis $v = 2048$ Liter/Grammol die Konstante K_2 nicht weiter ab. Der dort für $v = 4096$ Liter/Grammol verzeichnete Versuch ist nicht mehr einwandfrei, da bei einer so hohen Verdünnung die unvermeidlichen Verunreinigungen des Lösungswassers störend wirken und auch die Bestimmungsmethode mit Hilfe der Zuckerinversion nicht mehr genau genug ist. Man muss hierbei berücksichtigen, dass ein solcher Inversionsversuch über drei Tage dauert.

Die Versuche mit Monokaliumtartrat stimmen mit denjenigen des Mononatriumtartrats befriedigend überein. Wenn auch die Konstanten $K_2 = 6{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$ für $v = 80$ Liter und $K_2 = 2{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$ für $v = 1280$ Liter von den entsprechenden Werten des Mononatriumtartrates $5{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ bzw. $2{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$ abweichen, so muss man in Betracht ziehen, dass eine

verhältnismässig kleine Abweichung der Wasserstoffion-Konzentration eine wesentlich grössere Differenz der K_2-Werte bedingt. Eine Fehlerrechnung lehrt, dass eine Abweichung von $+1\%$, 3%, 5% der Wasserstoffion-Konzentration einen Anstieg der K_2-Werte um etwa $3{\cdot}2\%$, $6{\cdot}3\%$, $7{\cdot}9\%$ zur Folge hat. Die Konzentrationen des Wasserstoffions weichen bei der Verdünnung $v = 80$ Liter noch nicht um 5% und bei derjenigen von $v = 1280$ Liter etwas über 5% ab. Derartige Abweichungen müssen in Anbetracht der geringen Konzentrationen als unerheblich bezeichnet werden.

III. Die Bestimmung von K_2 der Weinsäure aus der elektrischen Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen von Mononatrium- und Monokaliumtartrat.

4. Die Ausführung der elektrischen Leitfähigkeitsversuche.

Die Versuche wurden in der üblichen Weise nach der Wechselstrommethode von F. Kohlrausch ausgeführt. Das benutzte Wasser hatte durchschnittlich eine spezifische Leitfähigkeit von $\varkappa = 0{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$. Die Stammlösung des Mononatriumtartrates wurde wie bei der Zuckerinversion durch Neutralisation einer Weinsäurelösung mit kohlensäurefreier Natronlauge und Hinzufügen der gleichen Menge Weinsäure, die Monokaliumtartratlösung durch Auflösen von reinem nochmals umkristallisierten Weinstein hergestellt. Die Temperatur betrug $+18{\cdot}0°$. Bei den Berechnungen wurden für die Ionenbeweglichkeiten folgende Werte benutzt:

$l_{H\cdot} = 315$, $l_{C_4H_4O_6''} = 55{\cdot}6$, $l_{HC_4H_4O_6'} = 31$, $l_{Na\cdot} = 43{\cdot}5$ und $l_{K\cdot} = 64{\cdot}6$[1]).

Letztere beiden Zahlen stimmen mit den von A. A. Noyes und K. G. Falk[2]) berechneten Werten 43·4 und 64·5 sehr gut überein.

5. Versuchsergebnisse.

Die elektrischen Leitfähigkeitsversuche sind in Tabelle 3 und 4 zusammengestellt und ebenfalls in Fig. 1 graphisch zur Anschauung gebracht. Zum Vergleich wurde in den Tabellen 3 und 4 je ein von P. Walden bei 25° ausgeführter Versuch aufgenommen. Aus den Tabellen geht zunächst hervor, dass die molekularen Leitfähigkeiten der sauren Salze bei den höheren Verdünnungen $v = 1280$ Liter und

[1]) F. Kohlrausch, Über Ionenbeweglichkeiten im Wasser, Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 342 (1907).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 478 (1912).

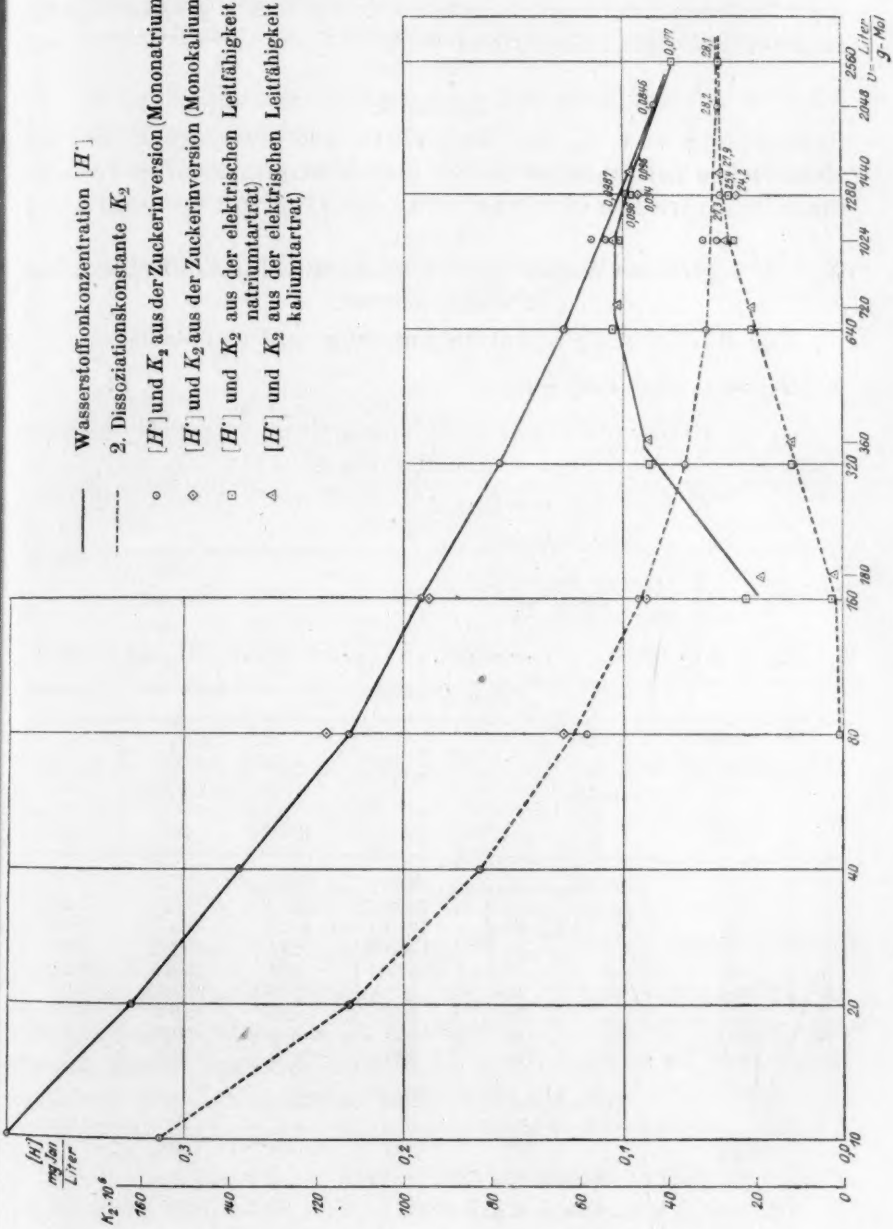

Wasserstoffionkonzentration [H']
2. Dissoziationskonstante K2
[H'] und K2 aus der Zuckerinversion (Mononatriumtartrat)
[H'] und K2 aus der Zuckerinversion (Monokaliumtartrat)
[H'] und K2 aus der elektrischen Leitfähigkeit (Mononatriumtartrat)
[H'] und K2 aus der elektrischen Leitfähigkeit (Monokaliumtartrat)
[H] mg-Ion/Liter
K2·10^6
v = Liter/g-Mol

Fig. 1.

2560 Liter noch stark ansteigen, im Gegensatz zu denjenigen der Neutralsalze. Dies beruht darauf, dass in den Lösungen der sauren Tartrate fortgesetzt weiteres Wasserstoffion mit seiner grossen Wanderungsgeschwindigkeit abgespalten wird.

Tabelle 3.

Berechnung von K_2 der Weinsäure aus der mit Hilfe der **elektrischen Leitfähigkeit** bei $+18{\cdot}0°$ bestimmten Wasserstoffion-Konzentration in wässerigen Lösungen von Mononatriumtartrat.

Die Leitfähigkeit des Wassers ($\varkappa$ = durchschnittlich $0{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$) ist nicht in Abzug gebracht.

Zur Berechnung benutzte Formeln und Konstanten:

1. $[H^{\cdot}] = -N_1 \pm \sqrt{N_1^2 + N_2}$.

$$N_1 = \frac{m(2 l_{Na^{\cdot}} + 2 l_{C_4H_4O_6''}) + K_1 (2 l_{C_4H_4O_6''} + l_{H^{\cdot}} + l_{HC_4H_4O_6'}) - 2\varkappa}{4 (l_{H^{\cdot}} + l_{C_4H_4O_6''})}.$$

$$N_2 = \frac{K_1 [\varkappa - m (l_{Na^{\cdot}} + l_{HC_4H_4O_6'})]}{2 (l_{H^{\cdot}} + l_{C_4H_4O_6''})}.$$

2. $K_2 = \dfrac{[H^{\cdot}]^2 \cdot (m + K_1 + [H^{\cdot}])}{(m - [H^{\cdot}]) \cdot K_1}$.

3. $K_1 = 9{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$. $l_{H^{\cdot}} = 315$. $l_{Na^{\cdot}} = 43{\cdot}5$. $l_{C_4H_4O_6''} = 55{\cdot}6$. $l_{HC_4H_4O_6'} = 31$.

Nr.	Liter / Grammol v	$\varkappa \cdot 10^3$ Mittel aus 3 Versuchen	$\mu = v \cdot \varkappa$	$N_1 \cdot 10^6$	$N_2 \cdot 10^{10}$	$[H^{\cdot}]$ mg-Ion in 1 Liter	$K_2 \cdot 10^5$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	10	6·04	60·4	5480	— 18400	(— 0·174)	(3·0)
2	20	3·22	64·3	2600	— 6540	(— 0·127)	(1·7)
3	40	1·72	68·8	1310	— 1840	(— 0·104)	(0·15)
4	80	0·912	72·9	700	— 234	(— 0·017)	(0·03)
5	160	0·495	79·1	427	394	(0·044)	(0·23)
6	320	0·279	89·2	301	609	(0·088)	(1·1)
7	640	0·164	105·0	246	625	0·105	2·0
8	1280	0·100	128	230	535	0·096	2·5
9	2560	0·061	155	229	413	0·077	2·8
			Versuch von P. Walden[1]) bei $+25{\cdot}0°$.				
—	1024	—	141	230	568	0·101	2·5

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 446 (1891).

Tabelle 4.

Berechnung von K_2 der Weinsäure aus der mit Hilfe der **elektrischen Leitfähigkeit** bei $+18{\cdot}0°$ bestimmten Wasserstoffion-Konzentration in wässerigen Lösungen von Monokaliumtartrat.

Die Leitfähigkeit des Wassers ($\varkappa$ = durchschnittlich $0{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$) ist nicht in Abzug gebracht.

Zur Berechnung benutzte Formeln:

1. $[H^{\cdot}] = -N_1 \pm \sqrt{N_1^2 + N_2}$.

$$N_1 = \frac{m\,(2l_{K^{\cdot}} + 2l_{C_4H_4O_6''}) + K_1\,(2l_{C_4H_4O_6''} + l_{H^{\cdot}} + l_{HC_4H_4O_6'}) - 2\varkappa}{4\,(l_{H^{\cdot}} + l_{C_4H_4O_6''})}.$$

$$N_2 = \frac{K_1\,[\varkappa - m\,(l_{K^{\cdot}} + l_{HC_4H_4O_6'})]}{2\,(l_{H^{\cdot}} + l_{C_4H_4O_6''})}.$$

2. $K_2 = \dfrac{[H^{\cdot}]^2 \cdot (m + K_1 + [H^{\cdot}])}{(m - [H^{\cdot}]) \cdot K_1}$.

3. $K_1 = 9{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$. $l_{H^{\cdot}} = 315$ $l_{K^{\cdot}} = 64{\cdot}6$. $l_{C_4H_4O_6''} = 55{\cdot}6$. $l_{HC_4H_4O_6'} = 31$.

Nr	Liter / Grammol v	$\varkappa \cdot 10^3$	$\mu = v \cdot \varkappa$	$N_1 \cdot 10^6$	$N_2 \cdot 10^{10}$	$[H^{\cdot}]$ mg-Ion in 1 Liter	$K_2 \cdot 10^5$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	45	1·91	85·9	1285	— 2774	(— 0·113)	(1·1)
2	90	1·03	92·5	672	— 418	(— 0·032)	(0·11)
3	180	0·555	99·8	411	314	(0·037)	(0·16)
4	360	0·310	112	290	590	(0·088)	(1·1)
5	720	0·178	128	244	597	0·102	2·0
6	1440	0·107	154	227	516	0·096	2·8
7	2880	0·0646	186	229	412	0·077	3·1
Versuch von P. Walden[1]) bei $+25{\cdot}0°$.							
—	1024	—	166·3	229	587	0·105	2·7

Eine eigentümliche Erscheinung tritt bei der Berechnung der Wasserstoffion-Konzentration aus der Leitfähigkeit ein. Bei den Verdünnungen bis zu $v = 80$ bzw. 90 Liter wird N_2 und folglich auch $[H^{\cdot}]$ negativ, während sich für K_2 Werte ergeben, die mit steigender Verdünnung abnehmen. Bei v = etwa 160 Liter tritt ein Wendepunkt ein; die $[H^{\cdot}]$-

[1]) F. Kohlrausch und L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig, B. G. Teubner, 1916, S. 179.

Werte werden positiv, und K_2 nimmt mit steigender Verdünnung zu bis zu einem Wert von etwa 2·8 bei $v = 2560$ Liter. Die Ursache dieser Erscheinung dürfte darin liegen, dass ähnlich wie bei der Zuckerinversion die Berechnungen erst dann brauchbare Werte ergeben, wenn die Voraussetzung der vollständigen Dissoziation praktisch erfüllt ist. Dies findet bei einer Verdünnung von etwas über $v = 1000$ Liter statt. Man sieht daraus, dass die Formel (11) gegen kleine Fehler der gemachten Voraussetzungen sehr empfindlich ist. Dies muss bei der Beurteilung der Ergebnisse berücksichtigt werden.

Sehr übersichtlich gestalten sich die Verhältnisse bei der graphischen Darstellung der H'- und K_2-Werte (Fig. 1). Sowohl die H'- als auch die K_2-Kurven nähern sich einander asymptotisch und treffen bei $v = 2560$ Liter entsprechend den Werten $H' = 0{\cdot}077$ mg-Ion/Liter und $K_2 = 2{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ praktisch zusammen. Aus dem Verlauf der K_2-Kurven geht weiter hervor, dass sie von der Verdünnung $v = 1280$ Liter ab in grosser Annäherung parallel der Abszisse laufen. Aus diesem Umstand ist zu schliessen, dass die K_2-Werte auch bei noch grösseren Verdünnungen sich nicht mehr wesentlich ändern, so dass für die zweite Dissoziationskonstante der Weinsäure mit ziemlicher Genauigkeit der Wert $K_2 = 2{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ angenommen werden kann.

Zum Schluss seien noch zwei Fehlerquellen diskutiert, die nach R. Wegscheider für die Berechnung von K_2 der zweibasischen Säuren aus der bei höheren Temperaturen ermittelten Zuckerinversionskonstanten in Frage kommen. Die eine betrifft den Einfluss der Temperatur auf den zur Berechnung von K_2 benutzten Zahlenwert von K_1, die andere die nicht völlig erfüllte Voraussetzung der vollständigen Dissoziation der sauren Salze. Wie aus dem Verlauf der K_2-Kurven in Fig. 1 hervorgeht, scheinen diese Fehlerquellen bei grösseren Konzentrationen in der Tat merklich in Erscheinung zu treten. Doch zeigt die gute Übereinstimmung der aus den Leitfähigkeitsmessungen der sauren Tartrate bei $+18{\cdot}0°$ ermittelten Werte für K_2 mit denjenigen aus der Zuckerinversion bei $+76{\cdot}0°$ gefundenen Zahlen bei Verdünnungen von $v =$ etwa 1280 Liter ab, dass in diesem Konzentrationsbereich die obigen Fehlerquellen so unwesentlich sind, dass sie als innerhalb der Fehlergrenzen der Methode liegend betrachtet werden müssen.

Da, wie bereits erwähnt, die genaue Kenntnis der zweiten Dissoziationskonstanten der Weinsäure eine grosse praktische Bedeutung hat, hielt ich die experimentelle Nachprüfung des Einflusses der Tem-

Tabelle 5.

Berechnung von K_1 der Weinsäure aus der abwechselnd bei $+18{\cdot}0°$ und bei $+76{\cdot}0°$ bestimmten **elektrischen Leitfähigkeit** von wässerigen Weinsäurelösungen.

1. Die Messungen bei $+18{\cdot}0°$ wurden vor und nach denjenigen bei $+76{\cdot}0°$ vorgenommen, um festzustellen, ob durch das Erhitzen eine Veränderung der Lösungen stattgefunden hat. Dies war innerhalb der Versuchsfehler nicht der Fall.

2. Der Wert für μ_∞ bei $+76{\cdot}0°$ wurde aus der elektrischen Leitfähigkeit des Natriumsalicylates bei dieser Temperatur bestimmt. Die Salicylsäure hat die gleiche Atomzahl wie die Weinsäure.

3. Die Volumzunahme der wässerigen Lösungen von $+18{\cdot}0°$ auf $+76{\cdot}0°$ beträgt 1 : 1·025.

μ_∞ bei $+18{\cdot}0° = 346$ μ_∞ bei $+76{\cdot}0° = 619$.

Nr.	$v = \frac{\text{Liter}}{\text{Grammol}}$		Versuchstemperatur	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^3$	μ_v		Dissoziationsgrad $\gamma \cdot 10^2$		$K_1 \cdot 10^3$	
	bei $+18{\cdot}0°$	bei $+76{\cdot}0°$			bei $+18{\cdot}0°$	bei $+76{\cdot}0°$	bei $+18{\cdot}0°$	bei $+76{\cdot}0°$	bei $+18{\cdot}0°$	bei $+76{\cdot}0°$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	8	—	$+18{\cdot}0°$	3·654	29·23	—	8·45	—	0·97	—
2	8	8·2	$+76{\cdot}0°$	6·772	—	55·5	—	8·97	—	1·10
3	8	—	$+18{\cdot}0°$	3·647	29·21	—	8·44	—	0·97	—
4	16	—	$+18{\cdot}0°$	2·513	40·22	—	11·62	—	0·96	—
5	16	16·4	$+75{\cdot}9°$	4·599	—	75·4	—	12·2	—	1·03
6	16	—	$+18{\cdot}0°$	2·515	40·24	—	11·63	—	0·96	—
7	32	—	$+18{\cdot}0°$	1·741	55·78	—	16·12	—	0·97	—
8	32	32·8	$+76{\cdot}0°$	3·162	—	103·7	—	16·8	—	1·03
9	32	—	$+18{\cdot}0°$	1·744	55·81	—	16·13	—	0·97	—
10	64	—	$+18{\cdot}0°$	1·210	77·44	—	22·38	—	0·98	—
11	64	65·8	$+76{\cdot}03°$	2·120	—	139·1	—	22·5	—	0·99
12	64	—	$+18{\cdot}0°$	1·209	77·38	—	22·36	—	0·96	—
13	128	—	$+18{\cdot}0°$	0·8031	102·79	—	29·71	—	0·99	—
14	128	131·2	$+76{\cdot}08°$	1·420	—	186·3	—	30·1	—	0·99
15	128	—	$+18{\cdot}0°$	0·8033	102·83	—	29·72	—	1·00	—

peratur auf die Konstante K_1 für wünschenswert. Zu diesem Zwecke wurden Leitfähigkeitsmessungen der Weinsäure bei etwa 10 verschiedenen Temperaturen zwischen $+18°$ und $+100°$ angestellt, über deren Einzelheiten in einer späteren Mitteilung berichtet werden soll. Hier seien nur die Leitfähigkeitswerte bei $+76{\cdot}0°$ angeführt, die für

Tabelle 6.

Berechnung von K_1 der Weinsäure aus der mit Hilfe der **Zuckerinversion** bei ungefähr $+76°$ bestimmten Wasserstoffion-Konzentration in wässerigen Weinsäurelösungen.

Versuchsanordnung: Zur Bestimmung der Zuckerinversion wurden 10 g Rohrzucker in 1-, 2-, 3- ... 16-promilliger wässeriger Weinsäure gelöst. Die einzelnen Lösungen wurden dann auf 100 ccm aufgefüllt.

Zur Berechnung benutzte Formeln:

$$1.\quad [H^{\cdot}] = \frac{\text{Inversionskonstante bei } +76{\cdot}0°}{0{\cdot}00397}.$$

$$2.\quad K_1 = \frac{\gamma^2}{(1-\gamma)\cdot v}.$$

Bemerkung: Durch das Auflösen des Rohrzuckers findet eine Verminderung der Konzentration der Weinsäure in den benutzten Weinsäurelösungen von 1 auf 0·939 statt.

Nr.	g Weinsäure in 1 Liter	Liter / Grammol v	Inversionskonstante bei $+76{\cdot}0°$	$[H^{\cdot}]$ mg-Ion in 1 Liter	Dissoziationsgrad $\gamma \cdot 10^2$	$K_1 \cdot 10^3$
1	2	3	4	5	6	7
1	7·509	20·0	0·0258	6·57	13·1	0·99
2	8·447	17·8	0·0273	6·88	12·2	0·96
3	9·386	16·0	0·0286	7·34	11·7	0·98
4	10·325	14·5	0·0295	7·53	10·9	0·92
5	11·263	13·3	0·0309	8·02	10·7	0·96
6	12·202	12·3	0·0326	8·21	10·1	0·92
7	13·140	11·4	0·0339	8·55	9·76	0·93
8	14·079	10·7	0·0343	8·86	9·44	0·92
9	15·017	10·0	0·0362	9·34	9·33	0·96

die vorliegende Untersuchung wichtig sind, da die Zuckerinversionsversuche bei dieser Temperatur ausgeführt wurden. Die entsprechenden Daten (spezifische Leitfähigkeit, molekulare Leitfähigkeit und Dissoziationsgrad) sowie die daraus berechneten Werte für K_1 sind in der Tabelle 5 zusammengestellt; sie betragen im Mittel $9{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$. Zum Vergleich sind ausserdem die erneut bestimmten Werte für $+18{\cdot}0°$ mit aufgenommen. Wie aus der Tabelle 5 ersichtlich ist, stimmen die Werte für K_1 bei den Temperaturen von $+18{\cdot}0°$ und $+76{\cdot}0°$ befriedigend überein. Vorgreifend sei bemerkt, dass dies auch für die anderen Temperaturen zwischen $+18°$ und $+100°$ der Fall ist.

Da die genaue Kenntnis von K_1 die Grundlage für die Berechnung von K_2 bildet, wurden der Vollständigkeit und Sicherheit halber ausserdem Messungen von K_1 nach dem von der Leitfähigkeitsmethode völlig unabhängigen Verfahren der Zuckerinversion ausgeführt. Sie sind in Tabelle 6 enthalten und zeigen ebenfalls gute Übereinstimmung mit den aus der elektrischen Leitfähigkeit ermittelten Werten von K_1.

W. Ostwald[1]) und P. Walden[2]) berechneten aus der bei $+25{\cdot}0^\circ$ bestimmten elektrischen Leitfähigkeit der Weinsäure $K_1 \cdot 10^3$ zu 0·97.

IV. Zusammenfassung.

I. Es werden die Dissoziationsgleichgewichte zweibasischer Säuren und ihrer Salze in wässeriger Lösung besprochen und an dem Beispiel der Weinsäure theoretisch und praktisch erläutert.

II. Wegen der grossen Bedeutung, die die Weinsäure als eine der verbreitetsten Pflanzensäuren für die Lebensmittelchemie hat, ist eine möglichst genaue Kenntnis ihrer zweiten Dissoziationskonstanten wünschenswert. Bisher liegen im wesentlichen folgende Werte für K_2 vor:

1. $K_2 = 5{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$, bestimmt von W. A. Smith aus der Zuckerinversion in wässeriger Lösung von Mononatriumtartrat.
2. $K_2 = 4{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$, berechnet von R. Wegscheider unter Benutzung des Smithschen Wertes nach Anbringung verschiedener Korrekturen.
3. $K_2 = 4{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$, berechnet von R. Wegscheider aus Leitfähigkeitsmessungen der Weinsäure.
4. $K_2 = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$, ermittelt von Herbert N. McCoy aus der Leitfähigkeit des Mono- und Dinatriumtartrates.
5. $K_2 = 2{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$, ermittelt von Th. Paul aus der Zuckerinversion und elektrischen Leitfähigkeit von Mononatrium- und Monokaliumtartrat (1917).
6. $K_2 = 6{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$, berechnet von A. K. Datta und N. Dhar aus der Löslichkeit von Kohlendioxyd in der wässerigen Lösung neutraler Tartrate gegenüber derjenigen in Wasser.
7. $K_2 = 2{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$, ermittelt von C. Drucker aus der elektrometrisch bestimmten Wasserstoffion-Konzentration des Monothallotartrates.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 372 (1889).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 466 (1891).

8. $K_2 = 4{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$, berechnet von E. Larsson aus den Wasserstoffion-Aktivitäten in Lösungen von Gemischen saurer und neutraler Tartrate.
9. $K_2 = 7{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$, bestimmt von Fr. Auerbach[1]) durch elektrometrische Titration.

III. Zur Neuberechnung von K_2 wurde in vorliegender Abhandlung die Wasserstoffion-Konzentration in wässerigen Lösungen saurer Alkalitartrate nach den Methoden der Zuckerinversion und der elektrischen Leitfähigkeit neu bestimmt.

Gleichzeitig wurde der den Berechnungen von K_2 zugrunde liegende Wert von K_1 erneut ermittelt und in guter Übereinstimmung mit W. Ostwald und P. Walden zu $9{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ gefunden.

IV. Nach den vorgenannten Methoden wurde bei vorliegender Untersuchung in guter Übereinstimmung für die Weinsäure $K_2 = 2{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ gefunden.

V. Der Zahlenwert $K_2 = 2{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$ führte bei meinen Untersuchungen über die bei der Entsäuerung des Weines mit Dikaliumtartrat und über die beim Gipsen des Weines auftretenden chemischen Gleichgewichte zu befriedigenden Ergebnissen hinsichtlich der berechneten und beobachteten Wasserstoffion-Konzentration.

Dasselbe gilt für die neuerdings in meinem Laboratorium in Gemeinschaft mit R. Dietzel und W. Sonneborn ausgeführten Untersuchungen über das chemische Gleichgewicht von Monokaliumtartrat in alkoholisch-wässerigen Lösungen.

---

[1]) Nach einem Vortrag in der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin am 11. Februar 1924.

Über die schwefligsauren Salze des Natriums und des Kaliums.

Von

F. Foerster, A. Brosche und Chr. Norberg-Schulz.

Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden [1].]

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 4. 24.)

Beim Arbeiten mit den schwefligsauren Salzen der Alkalimetalle zeigte sich, dass die Literatur über sie recht viele unzutreffende, sich zum Teil widersprechende Angaben enthält. Deren Klarstellung bzw. Beseitigung war nur möglich, wenn eine systematische Untersuchung der Gleichgewichte dieser Salze mit ihren wässerigen Lösungen über deren ganzes Existenzgebiet hin, also zwischen ihren kryohydratischen Punkten und ihren Siedepunkten, durchgeführt wurde. In dieser Richtung war noch wenig geschehen. Wir haben uns bemüht, auf solche Weise die Kenntnis der schwefligsauren Salze der Alkalien sicherer zu begründen. Im folgenden soll über die dabei gewonnenen Ergebnisse berichtet werden; die Untersuchung erstreckte sich zunächst nur auf die normalen und die sauren Sulfite von Natrium und Kalium. Ob und wie weit auch Doppelsalze zwischen diesen Sulfiten auftreten, wurde noch nicht näher geprüft.

A. Die allgemeinen Arbeitsweisen.

a) Die Arbeitsweise bei der Herstellung der Salze.

Da es sich darum handelte, die Individualität der einzelnen Sulfite sicher zu beurteilen, wurde meist der einfachste Weg zu ihrer Dar-

[1] Diss. A. Brosche 1920; Diss. Chr. Norberg-Schulz 1923.

stellung eingeschlagen, die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf tunlich reine Alkalihydratlösungen. Da deren Beschaffung verhältnismässig teuer ist, ist es wirtschaftlicher, von den leicht in genügender Reinheit zugänglichen Alkalikarbonaten auszugehen. Freilich ist dabei zu beachten, dass vor allem für die Natronsalze hierbei die Konzentration der Ausgangslösungen nicht so beliebig weit gesteigert werden kann wie bei Benutzung von Natriumhydroxyd, und dass aus Sodalösung beim Einleiten von SO_2 zunächst Bikarbonat ausfällt, für dessen volle Beseitigung man besorgt sein muss.

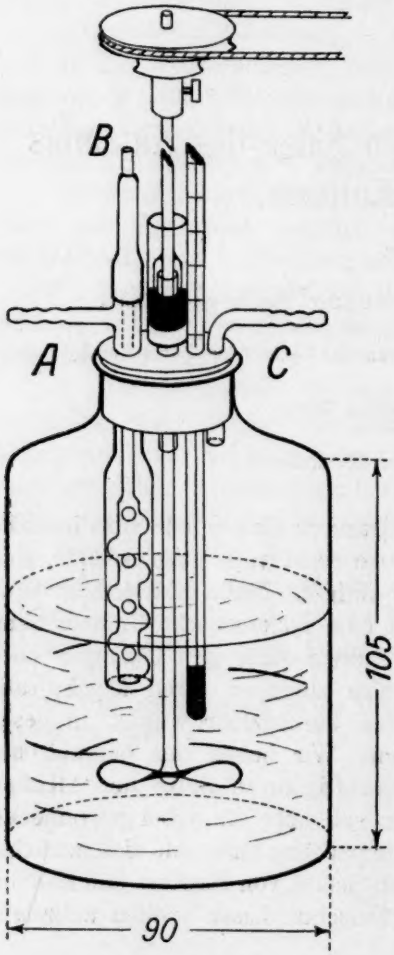


Fig. 1.

Aus reinen Präparaten des Handels wurden starke Lösungen von $NaOH$ und von KOH bzw. auch von Na_2CO_3 und K_2CO_3 hergestellt und in diese SO_2 eingeleitet, das meist aus dem flüssigen Zustande aus einer Stahlbombe, seltener durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Bisulfite des Handels, erhalten wurde. Um die Oxydation der Sulfitlösung zu verhüten, war unter Luftabschluss zu arbeiten. Der hierzu benutzte Apparat wird durch Fig. 1 erläutert. Zum Einleiten der Gase dient das T-Rohr A; in ihm ist der durch ein Gummischlauchstück gehaltene Glasstab B, auf welchem eine Anzahl Glaswarzen angeschmolzen sind, beweglich; durch leichtes, schraubendes Bewegen dieses Glasstabes werden Ansätze von Kristallen immer schnell wieder aus A beseitigt. Das Rohr C leitet die Gase an eine kleine, als Luftabschluss dienende, mit Bisulfitlösung gefüllte Vorlage.

Nach Einfüllen der nach Menge und Konzentration genau bestimmten Alkalilösung wurde der Apparat zusammengestellt und zu-

nächst durch einen Wasserstoffstrom gründlich von Luft befreit. Dieser wurde aus Zink und Schwefelsäure entwickelt und mit neutraler Permanganatlösung gewaschen oder einer Bombe entnommen und dann zur Beseitigung kleiner Sauerstoffmengen über glühendes Kupfer und schliesslich durch eine nur zur Überwachung seiner Geschwindigkeit dienende Waschflasche mit Schwefelsäure geleitet. Durfte man sicher sein, dass die Luft ausgetrieben war, so wurde der Wasserstoff abgestellt bzw. auf die zur Aufrechterhaltung von Atmosphärendruck im Apparat erforderliche Geschwindigkeit gedrosselt, und nun mit dem Einleiten des Schwefeldioxyds begonnen.

Auch dieses trat, um seiner Geschwindigkeit nach gut überwacht werden zu können, durch eine kleine Waschflasche mit Schwefelsäure in die Apparatur. Zugleich war aber ein auf SO_2 geeichter Geschwindigkeitsmesser eingeschaltet, aus dessen Angaben zusammen mit der Einleitungszeit die zur Erreichung des gewünschten Sättigungsgrades benötigte Menge an SO_2 abgemessen wurde. Um die Sättigungsgrade $M_2O \,.\, SO_2$ bzw. $MO_2 \,.\, 2SO_2$ möglichst scharf zu erkennen und festzuhalten, erwiesen sich namentlich bei Benutzung von Alkalihydroxydlösungen noch einige weitere Merkmale des erreichten Sättigungsgrades als sehr bequem und zuverlässig. Der Vorgang

$$2MOH + SO_2 \rightarrow M_2SO_3 + H_2O$$

entwickelt (für gelöstes SO_2) bei Na und K etwa 30500 cal., der weitere Vorgang

$$M_2SO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow 2MHSO_3$$

aber nur 2900 cal., während die Auflösung von SO_2 in Bisulfitlösung schwach endotherm verläuft[1]). Daher kann auch der zeitliche Gang der Temperatur während des nicht zu langsamen Einleitens des Schwefeldioxyds als ein bei den benutzten hohen Konzentrationen der Ausgangslösungen sehr sicheres Mittel zur Beurteilung des jeweiligen Sättigungsgrades benutzt werden. Die Kurve in Fig. 2 zeigt, wie namentlich der Eintritt der Absättigung zu M_2SO_3 mit grosser Schärfe auf diese Weise festgestellt werden kann.

Auch das Auftreten gewisser Färbungen in den Sulfitlösungen kann den erreichten Sättigungsgrad anzeigen. Unter Umständen tritt nämlich beim Überschreiten des Sättigungsgrades M_2SO_3 eine braungelbe Färbung auf, und zwar, wenn dabei die Temperatur über 95° hinausgeht, ganz scharf an diesem Punkte. Diese Erscheinung rührt von

[1]) M. Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys.[6] **1**, 75 (1884); M. de Forcrand, Ann. de Chim. et de Phys. [6] **3**, 242 (1884).

einem kleinen Gehalt der Alkalilösung an Ferrihydroxyd her, das, solange noch eine grössere OH'-Konzentration in der Lösung besteht, in dieser suspendiert ist, bis es nach Überschreiten des M_2SO_3-Punktes vom Sulfit peptisiert wird und eine braungelbe kolloide Lösung bildet. Bei weiterer SO_2-Zufuhr bleibt diese bestehen, bis der Sättigungsgrad $MHSO_3$ überschritten wird. Dann geht das Ferrihydroxyd in Lösung, und diese nimmt nun eine blassgelbe Färbung mit einem Stich ins Grünliche an, die jedenfalls von der Entstehung eines komplexen Anions $[HSO_3(SO_2)_x]'$ herrührt. Die letztere tritt also auch in ganz eisenfreier Lösung auf, und ihr Hervortreten in der vorher farblosen Lösung bezeichnet immer ziemlich scharf das Überschreiten des Sättigungsgrades $MHSO_3$. In dem Streben, tunlichst in reinen Lösungen zu arbeiten, wurde von dem ersteren Farbenkennzeichen von uns meist kein Gebrauch gemacht.

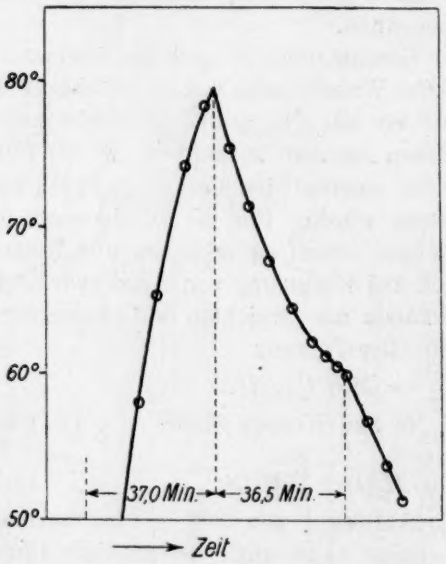


Fig. 2.

Es wurde stets nach den Beobachtungen am Geschwindigkeitsmesser und nach dem einen oder dem anderen der genannten Merkmale das Schwefeldioxyd bis zu dem Punkte eingeleitet, dass in der Lösung der Sättigungsgrad M_2SO_3 oder $MHSO_3$ eben erreicht war.

Nachdem aus diesen Lösungen, sei es schon während des Einleitens des Schwefeldioxyds, sei es nach ihrem Erkalten oder nach dem Einengen, die schwefeligsauren Salze kristallisiert waren, kam es darauf an, sie unter Luftabschluss abzusaugen und zu trocknen; denn gerade während des Trocknens ist die Gefahr der Oxydation am grössten. Konnten beide Operationen bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden, so bedienten wir uns zum Absaugen einer verschliessbaren Nutsche, durch deren Deckel während des Absaugens und Waschens Wasserstoff geleitet wurde. Zum Trocknen wurden wasserfrei kristallisierende Salze auf porösen Tonplatten 24 Stunden im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure stehen gelassen; wenn

in ihnen Hydrate vorlagen, die über Schwefelsäure verwitterten, wurden sie auf Tonplatten gestrichen, die gegebenenfalls vorher auf eine etwa erforderliche tiefe Temperatur abgekühlt waren; hier wurden sie mit Filtrierpapier von oben abgepresst und dann mit einem Uhr-

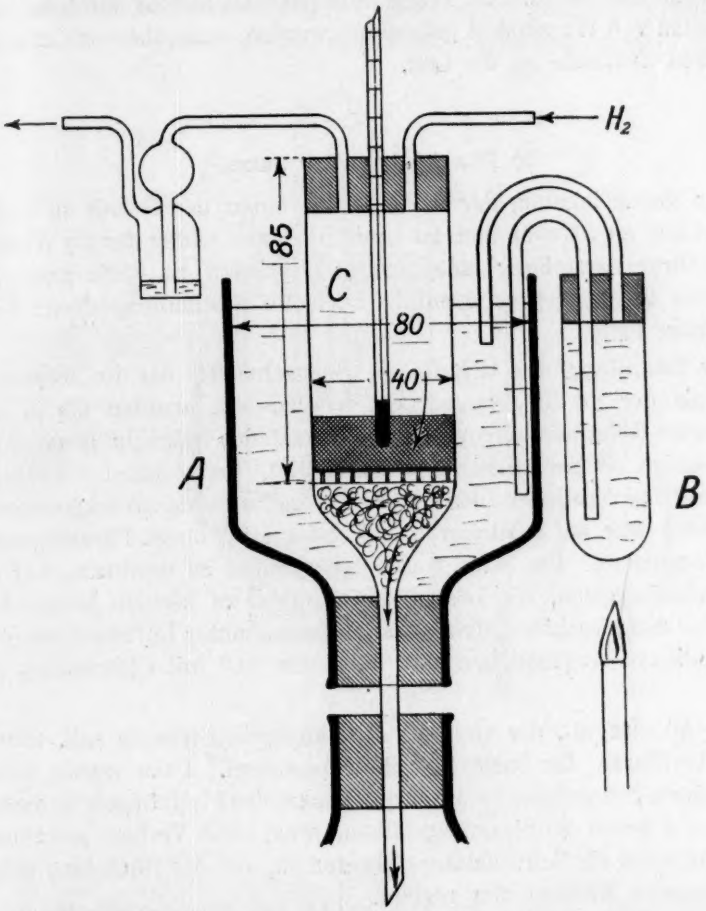


Fig. 3.

glase oder einer Glasschale bedeckt, die, mit Paraffin gegen die Tonunterlage abgedichtet, den Luftzutritt verhinderten. Selbstverständlich wurden hierbei alle Operationen, bei denen der Luft vorübergehend Zutritt gewährt werden musste, so schnell wie möglich ausgeführt.

Gelegentlich war es notwendig, das Absaugen unter oder über Zimmertemperatur vorzunehmen. Dann hat uns die durch Fig. 3 er-

läuterte Einrichtung gute Dienste geleistet. Im ersteren Falle wurde das äussere Gefäss A mit Eiskochsalzmischung gefüllt, im letzteren die Heizvorrichtung B in Tätigkeit gesetzt. Nachdem das Salz in C unter Wasserstoff tunlichst weitgehend trocken gesaugt war, konnte es auch, wenn dies bei höherer Temperatur geschah, alsbald durch längeres Durchleiten von Wasserstoff getrocknet werden, kam also erst in völlig trockenem Zustande an die Luft.

b) Die Analyse der Salze.

Zur Kennzeichnung der Salze ist in ihnen der Gehalt an Sulfitschwefel und an Alkaliatomen zu ermitteln, dazu häufig der an Wasser. Da bei ihrer Herstellung eine geringe Oxydation zu Sulfit kaum zu vermeiden ist, wird gegebenenfalls auch die Bestimmung dieser Verunreinigung nötig.

Zur Ermittlung des Gehalts an Sulfitschwefel, der im folgenden immer als der an SO_2 ausgedrückt werden soll, wurden die in geschlossenen Röhrchen abgewogenen Proben der Salze in gemessene, überschüssige Jodkaliumlösung eingeschüttet, rasch unter Umrühren gelöst, und das verbliebene Jod mittels Thiosulfatlösung zurückgemessen. Die letztere war auf sublimiertes Jod und auf $^1/_{10}$ norm. Permanganatlösung eingestellt. Um etwa vorhandenes Sulfat zu ermitteln, war es am zweckmässigsten, die Lösung einer nicht zu kleinen Menge des Salzes mit ausgekochter Salzsäure anzusäuern, unter Luftabschluss das Schwefeldioxyd wegzukochen und dann das SO_4'' mit Chlorbarium zu fällen.

Der Alkaligehalt, der stets als M_2O angegeben werden soll, wurde durch Überführen der Salze in Sulfate bestimmt. Dazu wurde etwas konzentrierte Schwefelsäure unter den Deckel des Platintiegels in diesen mit einer Pipette einfliessen gelassen, was ohne Verlust geschehen kann, und dann die Schwefelsäure abgeraucht, und der Rückstand unter den bekannten Massnahmen geglüht.

Manche Sulfite enthalten Kristallwasser, das sie schon über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur verlieren. Dann konnte dieses durch Trocknen einer Probe des Salzes über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz ermittelt werden. In anderen Fällen genügte es, die nach den übrigen analytischen Bestimmungen sich ergebende Differenz gegen 100% als dem Wassergehalt entsprechend anzusehen, da alle übrigen Bestandteile der Salze recht genau zu bestimmen sind.

c) Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen.

Zur Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen diente meist ein etwa 150 ccm fassender zylindrischer Becher aus ziemlich starkem Glase und von 5 cm Durchmesser. Für längeres Erhitzen über 70° sind aber solche starkwandigen Gefässe nicht dauerhaft genug; dann muss man sich eines geeigneten, dünnwandigen Becherglases bedienen.

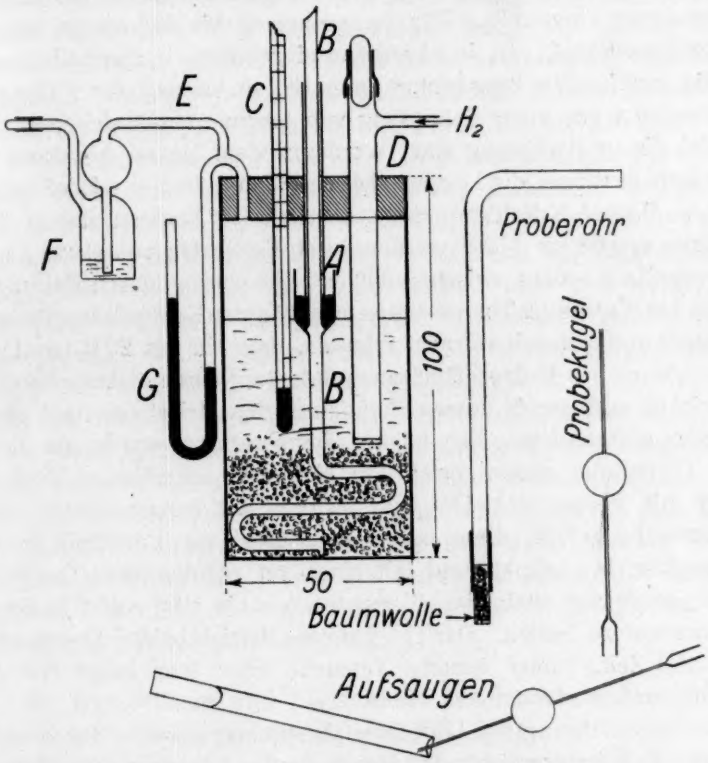


Fig. 4.

In jedem Falle wurde das Gefäss, wie Fig. 4 zeigt, durch einen vierfach durchbohrten Gummistopfen dicht verschlossen; auf einem dünnwandigen Becherglase wurde er zweckmässig durch Umschnüren mit Kupferdraht festgehalten. Durch eine der Bohrungen ging der durch den Quecksilberverschluss *A* geschützte Rührer *B*; ersterer war der Raumverteilung wegen im Innern des Gefässes angebracht, was keinerlei Unzuträglichkeiten zur Folge hatte. Ferner war das in $^1/_{10}$° C. geteilte und mit einem Normalthermometer wiederholt verglichene Thermo-

meter C durch den Stopfen geführt. Zur Wasserstoffzuleitung und zugleich zur Probenahme diente das ⊢-Rohr D, während durch E der Wasserstoff in den Wasserabschluss F übertrat. Zur Beobachtung des Gasdruckes im Apparat diente das mit E verschmolzene Quecksilbermanometer G.

Zur Aufrechterhaltung der Temperatur, bei welcher das Lösungsgleichgewicht untersucht werden sollte, wurde das Lösegefäss in einen Thermostaten eingestellt. Für Temperaturen bis 46° diente dazu ein grosser Emailletopf, der, in Sägespäne eingebettet, in einer Kiste stand. Lag die gewünschte Temperatur unter 0°, so bestand die Füllung des Thermostaten aus einer Salzlösung von bestimmtem Gefrierpunkt, die mit viel Eis in Berührung war; wurde in dem Masse, als durch Abschmelzen des Eises die Lösung sich verdünnte, immer wieder Salz zugefügt, so liess sich die Temperatur innerhalb 0·1° konstant halten. Temperaturen von 0° bis + 20° wurden durch Einwerfen von etwas Eis von Hand reguliert; solche zwischen 20° und 46° wurden durch Heizung mit einer in das Wasser des Thermostaten eingehängten Kohlenfadenglühlampe hergestellt und dadurch aufrecht erhalten, dass ein mit 20%iger Chlorcalciumlösung beschickter Thermoregulator auf einen elektrischen Kontakt wirkte und durch dessen Betätigung den Heizstrom nach Bedarf aus- oder einschaltete. Für höhere Temperaturen wurde ein besonderer Thermostat eingerichtet: Ein kleinerer, emaillierter Topf, der aussen mit Pappe umkleidet war, wurde mit konzentrierter Chlorcalciumlösung gefüllt, diese mit einer Schicht von Paraffinöl in ihrer Verdampfung beschränkt, und mit einer gut regulierbaren Gasflamme geheizt; es gelang auch hier, Temperaturen bis 100° auf 0·1° längere Zeit konstant zu halten. Der gleichzeitige Betrieb beider Thermostaten sparte viel Zeit, zumal manche Versuche über sehr lange Zeit ausgedehnt werden mussten.

Zur Durchführung der Löslichkeitsbestimmung wurde das zu untersuchende Salz in ausreichender Menge in das Lösungsgefäss gebracht, dann dieses in den Thermostaten eingestellt, durch Einleiten von Wasserstoff von Luft befreit und nun mit 50 bis 100 ccm ausgekochten Wassers beschickt. Nachdem jetzt noch etwa zehn Minuten der Wasserstoffstrom aufrecht erhalten war, wurde seine Austrittsstelle aus F verschlossen, so dass nun die Lösung unter einem gewissen Überdruck an Wasserstoff stand, der während des Versuches (bis auf die Zeiten der Probenahme) aufrecht erhalten wurde. Nun wurde der Rührer in Gang gesetzt und durch zeitweilige Probenahme die Einstellung des Lösungsgleichgewichts verfolgt.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst durch Öffnen von *F* der Wasserstoffstrom wieder in Tätigkeit gesetzt und dann das zuvor auf die Temperatur des Thermostaten gebrachte Proberöhrchen (rechts in Fig. 4), an dessen Ende ein mit Watte ausgestopftes Filterröhrchen mittels Gummischlauch befestigt war, in das Rohr *D* eingeführt und eine Probe der Lösung eingesaugt. Je nach der Feinheit des in der Lösung suspendierten Körpers war die Watte mehr oder weniger fest in das Filterröhrchen eingepresst. War eine genügende Menge der Lösung in das Proberohr getreten, so wurde es aus *D* herausgehoben, dieses Rohr und dann *F* wieder verschlossen, und nun aus dem Proberöhrchen nach Entfernen des Filters ein Teil der Probe in eine gewogene Glaskugel übergesaugt, wie es Fig. 4 zeigt, diese abgeschmolzen und nach Wägung unter einer gemessenen Menge von Jodkalium zertrümmert, worauf der Überschuss an dieser zurücktitriert wurde. Diese Bestimmung des Sulfitschwefels genügte zur Feststellung des Salzgehalts der Lösung; eine Alkalibestimmung wäre zeitraubender und weniger zuverlässig gewesen, da sie auch die etwa vorhandenen kleinen Sulfatmengen umfasst hätte; daher wurden diese Bestimmungen nur am Schlusse der Versuche zur Kontrolle ausgeführt.

An der beschriebenen Arbeitsweise ist von besonderer Wichtigkeit, dass sie einen sicheren Luftabschluss gewährleistet, ohne dass ein dauernder Wasserstoffstrom die Apparatur zu durchfliessen braucht. Denn da ein solcher wenn auch nur sehr kleine Luftmengen mit sich führen kann[1]), und da andererseits Bisulfitlösungen, zumal in der Wärme, nicht unbeträchtliche SO_2-Tensionen haben, so können bei lange andauernden Versuchen durch einen fortgesetzten Wasserstoffstrom unter Umständen grössere Fehler entstehen.

B. Darstellung und Löslichkeit der einzelnen Salze.

a) Das neutrale Natriumsulfit.

Lange zurückliegende Untersuchungen von C. Rammelsberg[2]), von C. Marignac[3]) und eine Reihe späterer Untersuchungen[4]) haben

[1]) Auch der mit neutraler Permanganatlösung gewaschene Wasserstoff führt aus dieser Spuren von Sauerstoff mit sich; U. Hoffmann, Diss. Dresden 1924.

[2]) Ann. d. Physik und Chemie [2] **67**, 245 (1846); ebenda **94**, 507 (1855) ändert Rammelsberg seine frühere Angabe dahin ab, dass Na_2SO_3 mit $6H_2O$ kristallisiere; dieser von keinem Beobachter später bestätigte Befund ist von Rammelsberg nicht besonders widerrufen worden; sein Schüler A. Röhrig aber wies nach, dass auch unter wechselnden Bedingungen immer nur das Heptahydrat zu erhalten ist.

[3]) Ann. des Mines [5] **12**, 32 (1857).

[4]) M. de Forcrand, a. a. O.; A. Röhrig, Journ. f. prakt. Chemie, N. F. **37**, 221 (1888); H. Hartley und W. H. Barrett, Journ. Chem. Soc. **95**, 1178 (1909).

es sichergestellt, dass Natriumsulfit in der Nähe der gewöhnlichen Temperatur in monoklinen Kristallen des Hydrats $Na_2SO_3 . 7H_2O$ sich aus seiner Lösung abscheidet, also ein Analogon des metastabilen $Na_2SO_4 . 7H_2O$ bildet. Rammelsberg deutet auch schon darauf hin, dass beim Erhitzen die konzentrierte Lösung des Hydrats ein „wahrscheinlich wasserfreies" Salz abscheidet. Eingehender wird diese, dem Verhalten der Natriumsulfatlösungen analoge Erscheinung anscheinend zuerst von C. Schultz-Sellack[1]) besprochen, und spätere Untersuchungen[2]) haben auch das wasserfreie Na_2SO_3 genauer behandelt.

Ein anderes Hydrat als das genannte, ein Dekahydrat $Na_2SO_3 . 10H_2O$, hat J. Sh. Muspratt[3]) erhalten. Alle Bemühungen späterer, dieses Gebiet bearbeitender Forscher, dieses Hydrat zu gewinnen, waren aber vergeblich. Muspratt ging bei seinen Untersuchungen über die schwefligsauren Salze von dem Gedanken aus, dass diese den Karbonaten analog seien; sein Hydrat $Na_2SO_3 . 10H_2O$ schien ihm die Analogie zum Dekahydrat der Soda $Na_2CO_3 . 10H_2O$ darzutun.

In Verfolg dieses Gedankens glaubte später H. Traube[4]), diese Analogie wenigstens durch die Feststellung der Existenz von Mischkristallen beider Dekahydrate erhärtet zu haben. Als er z. B. eine Lösung von 1 Mol Na_2CO_3 auf 0·437 Mol Na_2SO_3 bei niederer Temperatur kristallisieren liess, erhielt er Kristalle von der Form der Soda mit 16% $Na_2SO_3 . 10H_2O$.

Als wir seinen Versuch wiederholten, traten Kristalle von der Form der Soda auf; nach zweimaligem Waschen mit Wasser und 24stündigem Trocknen auf Ton enthielten sie:

0·86% SO_2; 21·00% Na_2O; 14·30% CO_2; 63·84% H_2O.

Bei zwei weiteren Versuchen wurden SO_2-Gehalte von 0·55 und 1·0% gefunden. Nimmt man im ersteren Falle das SO_2 und das CO_2 als in Gestalt der Hydrate $Na_2SO_3 . 10H_2O$ und $Na_2CO_3 . 10H_2O$ vorhanden an, so ist der hieraus berechnete Wassergehalt etwas niedriger als der gefundene. Die Kristalle enthielten danach mehrere Prozente ihres Gewichts an Mutterlauge. Dies berechtigt zu der Annahme, dass die in den Kristallen gefundene kleine Sulfitmenge in ihnen in Gestalt von Mutterlauge eingeschlossen war. Da Traube den Sulfitgehalt seiner Kristalle als $BaSO_4$ bestimmte, und da, wie man weiss, Glauber-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, N. F. **2**, 459 (1870).

[2]) Z. B. P. J. Hartog, Compt. rend. **109**, 179 (1889); A. Röhrig, a. a. O.; H. Hartley und W. H. Barrett, a. a. O.

[3]) Lieb. Ann. **50**, 259 (1844); **64**, 240 (1848).

[4]) Zeitschr. f. Kristallographie und Mineralogie **22**, 143 (1894).

salz mit Soda Mischkristalle zu bilden vermag, ist zu vermuten, dass er derartige Kristalle unter den Händen hatte. Da auch aus einer auf $-2°$ gehaltenen Natriumsulfitlösung sowohl beim Animpfen mit dem aus einer Probe von ihr dargestellten Kryohydrat als auch bei Zugabe reichlicher Mengen von Sodakristallen nur das Hydrat $Na_2SO_3 . 7H_2O$ zu gewinnen war, darf es als sehr wahrscheinlich gelten, dass das Hydrat $Na_2SO_3 . 10H_2O$ nicht existenzfähig ist. Wir wissen auch heute aus den Überlegungen von J. Langmuir[1]), dass die Ansicht irrig ist, nach der Karbonate und Sulfite einander analog seien; gegen ihre Berechtigung erhob schon C. Marignac[2]) ernste Bedenken[3]).

Zur Herstellung des Hydrates $Na_2SO_3 . 7H_2O$ verfährt man am besten so, dass man in 25%ige Natronlauge unter Rührung Schwefeldioxyd einleitet, während man durch Kühlung dafür sorgt, dass die Temperatur nicht über den Umwandlungspunkt, d. h. nicht über 34°, steigt. Beginnt die Temperatur rasch zu sinken, so unterbricht man den SO_2-Strom. Das Hydrat scheidet sich in kleinen, etwa 1 mm messenden Kristallen ab, deren Menge man durch Abkühlen der Lösung auf 0° noch erhöht. Die abgesaugten und gewaschenen Kristalle werden nur auf Ton in nicht zu dicker Schicht unter einem grossen Uhrglase oder einer Kristallisierschale getrocknet, wie oben beschrieben ist. Scheiden sich, z. B. beim Eindunsten einer Lösung über Schwefelsäure, grosse Kristalle ab, so schliessen sie leicht etwas Mutterlauge ein, durch welche auch kleine Sulfatmengen in die Kristalle gelangen können. Die in der vorbeschriebenen Weise dargestellten Kristalle gaben bei der Analyse:

		Ber. für $Na_2SO_3 . 7H_2O$
Na_2O	24·50%	24·59%
SO_2	25·45%	25·41%.

In gut schliessendem Gefässe halten sich die Kristalle bei Zimmertemperatur beliebig lange; über Schwefelsäure oder an der Luft verwittern sie aber rasch und oxydieren sich zugleich stark zu Sulfat, wie bekannt ist.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1543 (1919).

[2]) A. a. O.

[3]) Auch die weiteren Angaben von H. Traube, dass $Na_2SO_3 . 7H_2O$ und $Na_2CO_3 . 7H_2O$ Mischkristalle bilden, und zwar sowohl in der rhombischen Form der letzteren als auch in der monoklinen der ersteren bedürfen der Nachprüfung, zumal Traube nichts über die Temperatur angibt, bei der er diese Kristalle erhielt; das wäre schon deshalb notwendig gewesen, weil $Na_2CO_3 . 7H_2O$ nur zwischen 31° und 35° stabil neben der Lösung besteht, metastabil aber auch bei viel niederer Temperatur kristallisiert.

Das wasserfreie Salz Na_2SO_3 scheidet sich oberhalb der Umwandlungstemperatur des Heptahydrates aus der Lösung ab. Da seine Löslichkeit von der Temperatur nur wenig beeinflusst ist und dazu mit deren Ansteigen zurückgeht, kann es nur durch Eindampfen oder unmittelbares Ausfällen abgeschieden werden. Im ersteren Falle geht man zweckmässig von einer Lösung von 20 bis 22 g $NaOH$ in 100 ccm Wasser aus, sättigt sie mit SO_2 und fügt die gleiche Menge Natronlauge, wie zuerst angewandt wurde, nochmals zur Lösung hinzu. Das Eindampfen kann, wie es von P. J. Hartog[1]) vorgenommen wurde, im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei etwa 70° geschehen, während zugleich, auch zum Zweck der Vermeidung von Siedeverzügen, Wasserstoff aus einer feinen Kapillare durch die Lösung streicht, oder nach der von H. Hartley und W. H. Barrett[2]) benutzten Arbeitsweise, bei der im Wasserstoffstrom unter Atmosphärendruck bei etwa 100°, wenig unter dem bei 102·5° gelegenen Siedepunkt der Lösung, das Wasser verdampft wird. Dabei ist die Ausbildung einer Kristallhaut auf der Oberfläche der Lösung störend; ein genügend kräftiger Wasserstoffstrom, den man zweckmässig mit der in Fig. 1 dargestellten Einleitungsvorrichtung durch die Lösung führt, beseitigt diese Störung. In diesem Falle scheidet sich das Salz in gut ausgebildeten, 2 bis 3 mm grossen, hexagonalen Kristallen ab, während es im ersteren als sandiges Pulver erhalten wird. Am schnellsten und einfachsten kommt man zum Ziele, wenn man durch eine Lösung von 35 g $NaOH$ in 100 ccm einen raschen Strom von SO_2 solange leitet, bis die dabei auf 80° und höher gestiegene Temperatur eben wieder zu fallen beginnt. Dabei scheidet sich das Salz in glänzenden Kriställchen bis 0·5 mm Durchmesser aus und wird sofort in der oben beschriebenen Weise (Fig. 3) abgesaugt und getrocknet. Die Analyse der so hergestellten Salze ergab ihre befriedigende Reinheit.

	Darstellungsweise		Unmittelbare Fällung	Berechnet für Na_2SO_3
	nach Hartog bei 70°	nach Hartley u. Barrett bei 100°		
	%	%	%	%
Na_2O	49·20	49·02	49·10	49·20
SO_2	50·70	51·00	50·75	50·80

[1]) A. a. O.
[2]) A. a. O.

Über die Löslichkeit des normalen Natriumsulfits liegen schon eingehende Untersuchungen von Hartley und Barrett vor, welche Löslichkeitskurven sowohl für das Heptahydrat als auch für das wasserfreie Salz feststellten. Während aber nach früheren Untersuchungen die Umwandlungstemperatur des ersteren oberhalb 30° liegen soll, fanden sie die genannten Forscher aus dem Schnittpunkte ihrer Löslichkeitskurven von $Na_2SO_3 . 7H_2O$ und von Na_2SO_3 sowie auf dilatometrischem Wege zwischen 21·6° und 22·1°. Da unsere Versuche diese Angabe nicht bestätigten, war eine Neubestimmung beider Löslichkeitskurven notwendig.

Der kryohydratische Punkt für das Heptahydrat wurde von Hartley und Barrett nach dem Schnittpunkt der Löslichkeitskurven des Hydrats und der Eiskurve zu — 3·5° ermittelt. Durch unmittelbare Bestimmung des Schmelzpunkts des Kryohydrats fanden wir bei einer Anzahl übereinstimmender Versuche im Mittel — 3·45° C.; die Konzentration der Lösung war dabei 10·48 g Na_2SO_3 in 100 g Lösung, entsprechend 16·85 Mol Na_2SO_3 auf 1000 Mol H_2O. Für die Löslichkeit des Heptahydrates wurden die in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellten

Tabelle 1.
Löslichkeit von $Na_2SO_3 . 7H_2O$.

Rührzeit in Minuten	Temperatur in ° C.	Gramm Na_2SO_3 in 100 g Lösung	Mol Na_2SO_3 in 1000 Mol Wasser
120	— 1·30	11·25*)	18·1
60	0·00	12·50	20·4
100	0·00	12·59	20·6
120	+ 4·00	13·20*)	22·0
40	9·15	15·47	26·2
85	9·20	15·60	26·4
50	19·90	20·82	37·6
70	24·00	22·76	42·1
75	26·85	24·32	45·9
50	28·00	25·07	47·8
110	28·20	25·36	48·6
90	33·00	27·99	55·6
210	33·10	28·15	56·0
450	33·10	27·98	55·5
70	29·05	25·59	49·1
50	27·00	24·39	46·1
55	22·40	21·89	40·1
65	16·60	19·07	33·7
95	16·50	19·14	33·8
100	33·80	28·58	57·2
60	34·65	28·78	57·8
100	34·70	28·86	58·0
90	35·40	29·27	59·1
120	35·90	29·89	60·9

Werte bei auf- und dann bei absteigender Temperatur ermittelt; die letzten fünf Werte sind in einer besonderen Versuchsreihe nur mit aufsteigender Temperatur bestimmt. Die mit *) bestimmten Werte sind hier wie in allen späteren Übersichten Mittelwerte aus gut übereinstimmenden Bestimmungen von SO_2 und Na_2O.

Wie die graphische Darstellung der Beziehung der Zusammensetzung der Lösung zur Temperatur in Fig. 5 zeigt, fallen alle Werte in befriedigender Weise in die gleiche Kurve, die auch mit der von

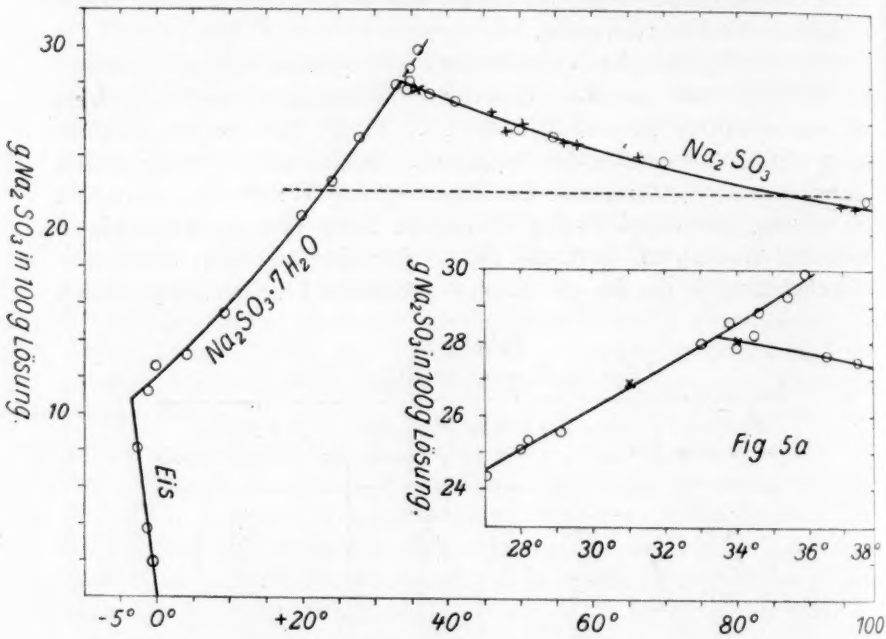


Fig. 5.

Hartley und Barrett für das Heptahydrat ermittelten gut übereinstimmt. Auch bei 33·0° und nach $7^1/_2$ stündigem Verrühren des Hydrats mit der Lösung oder nach 48stündigem Verrühren bei 32·8° fanden sich keine Anzeichen dafür, dass der Bodenkörper eine Änderung erleidet, obgleich der von Hartley und Barrett für diese Temperatur angegebene stabile Zustand einem Löslichkeitswerte entspräche, der um 21% niedriger liegt als der oben angegebene. Das Heptahydrat muss daher bis über 33° stabil unter seiner Lösung sein.

Für die Bestimmung der Löslichkeit des wasserfreien Natriumsulfits kann man so verfahren, dass man vom Heptahydrat

ausgeht und dieses sich oberhalb seines Umwandlungspunktes entwässern lässt. Dabei stellt sich bei aufsteigender Temperatur das Lösungsgleichgewicht in kurzer Zeit ein. Hat man dabei aber höhere Temperaturen, z. B. solche über 90°, erreicht, und versucht man nun bei wieder verminderter Temperatur das Gleichgewicht aufs neue zu erreichen, so erweist sich dies als schwierig. Auch wenn man die Versuchszeit jetzt für die gleiche Temperatur erheblich über die bei aufsteigender Temperatur erforderliche ausdehnt, bleiben die beobachteten Löslichkeitswerte weit hinter den früher gefundenen zurück. Erst wenn man die Zeit sehr stark verlängert und den Versuch bei der gleichen Temperatur solange fortsetzt, bis auch bei mehrstündiger weiterer Versuchsdauer kein merklicher Löslichkeitsanstieg mehr zu beobachten ist, fallen die bei wechselndem Temperaturgang für die gleiche Temperatur zu beobachtenden Löslichkeitswerte zusammen. Durch dieses Verhalten des wasserfreien Natriumsulfits wird die Bestimmung seiner Löslichkeit sehr zeitraubend und stellt sehr hohe Ansprüche an die Zuverlässigkeit der Apparatur für dauernden und weitgehenden Ausschluss der Luft, Ansprüche, denen unsere Apparatur gewachsen war.

Dieses eigenartige Verhalten des Natriumsulfits hängt offenbar damit zusammen, dass das zunächst aus dem Heptahydrat entstehende sehr feine Kristallmehl bei höherer Temperatur sehr schnell ein immer gröberes Korn annimmt, das um so gröber ist, je höher die Temperatur liegt. Wie oben schon erwähnt, sind auch die Präparate des Salzes je nach der Temperatur ihrer Darstellung von recht verschiedener Korngrösse. Geht man von diesen bei der Löslichkeitsbestimmung aus, so zeigen auch sie eine auffallend geringe Einstellungsgeschwindigkeit des Lösungsgleichgewichtes, zumal im unteren Temperaturgebiet der Existenz des wasserfreien Salzes.

Des Näheren wird auf diese Erscheinung weiter unten noch zurückzukommen sein. Für die Löslichkeitsbestimmungen nötigt sie dazu, die Beobachtungszeit im Einzelversuch genügend auszudehnen, damit sein Ergebnis von der Vorgeschichte des Bodenkörpers zeitlich unabhängig wird. In der folgenden Tabelle 2 sind die Beobachtungen nach der Art des Bodenkörpers geordnet, von dem bei dem einzelnen Versuch ausgegangen wurde. Reihen von Einzelversuchen, für welche Bodenkörper und Lösung nicht erneuert, sondern nur von Zeit zu Zeit Proben aus der gleichen, gegebenenfalls nur auf wechselnde Temperaturen gebrachten Lösung entnommen wurden, sind mit einer Klammer zusammengefasst und mit römischen Ziffern bezeichnet. Wenn dabei die angegebenen Rührzeiten fortlaufend steigen, so bedeutet die bei

Tabelle 2.
Löslichkeit des wasserfreien Na_2SO_3.

Versuchsreihe	Rührzeit	Temperatur in ° C.	Gramm Na_2SO_3 in 100 g Lösung	Mol Na_2SO_3 in 1000 Mol Wasser
Na_2SO_3 durch Umwandlung von $Na_2SO_3.7H_2O$ unter der Lösung entstanden.				
I	10 Min.	46·0	26·03	
	120 „	46·0	26·35	51·1
II	15 „	50·4	25·85	49·8
	10 „	56·25	24·80	47·1
	10 „	94·4	21·44	39·0
	16 Std.	52·5	22·35	
III	10 Min.	48·2	25·38	48·6
	10 „	66·4	24·06	45·3
	15 „	97·0	21·32	38·7
IV	25 Std.	58·1	25·12	
	93 „	58·1	25·78	
	177 „	58·1	24·79	47·0
Na_2SO_3 durch Abdampfen im Vakuum bei 70° dargestellt.				
V	48 Std.	54·8	25·20*)	48·1
	100 Min.	70·0	23·85	44·8
	24 Std.	99·0	21·70	39·6
VI	1 „	34·0	26·00	
	6½ „	34·0	27·50	
	20 „	34·0	27·70	
	92 „	34·0	27·90	55·2
VII	140 Min.	37·5	23·20	
	27 Std.	37·5	26·95	
	29 „	37·5	27·50	54·1
	51 „	36·5	27·65	54·5
	69 „	34·5	28·20	56·1
	75 „	41·0	27·35	
	78 „	41·0	27·15*)	53·2
VIII	40 Min.	50·0	23·85	
	220 „	50·0	24·90	
	315 „	49·9	25·20	
	21 Std.	49·7	25·45	
	29 „	50·0	25·60	
	44 „	50·1	25·70	
	70 „	50·0	25·90	
	93½ „	50·0	25·75*)	49·0
IX	4 „	66·5	22·07	
	21 „	66·5	23·82	44·7
Na_2SO_3 durch Abdampfen unter Atmosphärendruck bei 100° dargestellt; Kristalle gepulvert.				
X	½ Std.	35·7	23·05	
	2½ „	35·6	24·40	
	20 „	35·7	26·30	
	42½ „	35·4	27·25	
	66 „	35·7	27·55	
	71 „	35·7	27·60	
	90 „	35·6	27·80*)	
	115 „	35·6	27·70	54·8

jeder Einzelbestimmung angegebene Rührzeit die ganze seit Versuchsbeginn aufgewandte Zeit.

Alle Werte der Tabelle 2, soweit sie als zeitlich nicht mehr veränderlich gelten dürfen, sind in Fig. 5 in die auf wasserfreies Na_2SO_3 bezügliche Kurve eingetragen; die Werte, für deren Bestimmung das Na_2SO_3 aus dem Heptahydrat entstand, sind mit +, die, welche an dem bei 70° erhaltenen Präparat gewonnen wurden, mit ○ und der auf das bei 100° dargestellte Präparat bezügliche Wert mit × bezeichnet. Man sieht, dass sie alle sich sehr gut in die gleiche Kurve fügen.

Diese liegt aber namentlich in ihrem für tiefere Temperaturen gültigen Teile erheblich über der von Hartley und Barrett für Na_2SO_3 ermittelten, welche in Fig. 5 gestrichelt eingezeichnet ist. Diese Forscher benutzten für ihre Löslichkeitsbestimmungen ein Präparat, das aus der bei Atmosphärendruck siedenden Lösung gewonnen war. Man könnte zur Erklärung der Abweichung annehmen, dass dieses Präparat erst der stabilen Form des Natriumsulfites entsprochen hätte, und unsere Bestimmungen darum so viel höhere Werte ergeben hätten, weil sie sich auf eine metastabile Form des Salzes bezogen. Da aber die Umwandlung in die langsam lösliche Form, wie sie in der Nähe von 100° auskristallisiert, sehr schnell vor sich geht, wie die beiden letzten Versuche der Reihe II zeigen, wo der in 10 Minuten bei 94·4° entstandene Bodenkörper bei 52·5° in 16 Stunden mit der Lösung noch nicht ins Gleichgewicht gelangte, und da unsere Präparate bei höherer Temperatur die gleiche Löslichkeit zeigen, wie die der englischen Forscher, auch in allen äusseren Eigenschaften vollständig mit dem von ihnen benutzten Salze übereinstimmen, kann über die Gleichartigkeit der in beiden Fällen benutzten Präparate kein Zweifel bestehen. Da schliesslich die Versuchsreihe X zeigt, dass bei genügender zeitlicher Ausdehnung der Bestimmung auch mit dem bei 100° dargestellten Präparat ein Löslichkeitswert erhalten wird, der auf unserer Kurve liegt, so ergibt sich, dass diese keinem metastabilen Gleichgewichte entsprechen kann, sondern das stabile Gleichgewicht darstellt. Auch an zu kurz bemessener Versuchszeit bei Hartley und Barrett kann die Abweichung nicht liegen, da diese mehrere ihrer Versuche bis zu 100 Stunden ausdehnten. Vielleicht aber ergibt sich die Erklärung daraus, dass, wie Hartley und Barrett selbst zugeben, die Möglichkeit des Eindringens von etwas Luft in ihr Lösegefäss bestand. Sie stellten nämlich zunächst den Sulfitgehalt ihrer Lösungen nach Oxydation mit Brom als Sulfat fest, fanden dann aber, dass dies aus

dem erwähnten Grunde unzuverlässige Ergebnisse lieferte[1]) und bestimmten dann den Sulfitgehalt der Lösung durch Titration. Nimmt man an, dass bei den ausgedehnten Versuchen die durch einen kleinen Luftzutritt veranlasste, langsame Oxydation des Sulfits dessen langsam fortschreitende Löslichkeitszunahme etwa kompensiert hat, so könnte es sich erklären, dass die von ihnen gefundenen Sulfitkonzentrationen trotz der langen Versuchszeit unter dem Gleichgewichtsbetrage blieben. Jedenfalls glauben wir keinen Zweifel hegen zu dürfen, dass unsere Löslichkeitskurve für Na_2SO_3 in ihrem ganzen Verlaufe dessen stabiles Lösungsgleichgewicht mit Wasser mit grosser Annäherung darstellt.

Dies wurde noch durch einen Versuch erhärtet, welcher bei 40·0° über 16 Tage ausgedehnt wurde, und auf die Konzentration von 27·40 g Na_2SO_3 in 100 g Lösung führte, während unsere Kurve für diese Temperatur ebenfalls 27·4 g Na_2SO_3 ergibt. Dabei war von dem nur in kleinem Überschuss angewandten Salz der Rest aus dem ursprünglichen Zustande feiner Verteilung in wenige grosse Kristallsäulen übergegangen. Da hier also eine Umkristallisation vorgegangen war, wäre wohl am ehesten Gelegenheit gegeben zur Bildung einer stabileren Form von geringerer Löslichkeit, wenn eine solche wirklich bestände.

Wenden wir uns schliesslich noch zurück zu den das wasserfreie Na_2SO_3 kennzeichnenden Verzögerungserscheinungen bei der Einstellung seines Lösungsgleichgewichts bei etwas niederen Temperaturen. Hierüber geben in Tabelle 2 die Versuchsreihen VI, VIII und X nähere Auskunft. Deren zeitlicher Verlauf wird durch die die Nummern dieser Versuchsreihen tragenden Kurven der Fig. 6 veranschaulicht. Man erkennt, dass zunächst sich Konzentrationen von 23 bis 24% (die den von Hartley und Barrett gefundenen Endkonzentrationen nahe liegen) sehr schnell einstellen, und nur das weit kleinere Konzentrationsintervall von hier bis zum völligen Gleichgewicht für seine Herstellung die lange Versuchszeit beansprucht. Dabei steigen die Kurven VI und VIII, die sich auf das bei 70° hergestellte Salz beziehen, weit rascher an, als Kurve X, die für das bei 100° hergestellte Salz gilt. Dies besagt, dass, wie oben schon bemerkt wurde, die Gleichgewichtseinstellung um so grösseren Hemmungen unterworfen ist, bei je höherer Temperatur die Kristalle sich gebildet haben. Hier wird also die Auflösungsgeschwindigkeit nicht, wie es sonst im Sinne der

[1]) Sie sagen: „In the earlier determinations a weighed amount of solution was oxidied by means of bromine water, and the sulphite determined as sulphate. By this method the true solubility was increased by any sulphate formed by leakage of air into the solubility bottle, and the results were found to be untrustworthy".

Nernstschen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen der Fall ist, in erster Linie durch die Geschwindigkeit des Konzentrationsausgleichs zwischen der das Salz umgebenden Diffusionsschicht mit der übrigen Lösung bestimmt, sondern auch der Übertritt der Ionen aus dem Gitterverbande des Kristalls in die Diffusionsschicht ist gehemmt, und zwar um so stärker, bei je höherer Temperatur die Ionen sich in das Kristallgitter einordneten. Welcher Art diese theoretisch wohl sehr interessanten Hemmungen sind, kann nicht ohne weiteres beantwortet werden. Man könnte wohl daran denken, dass

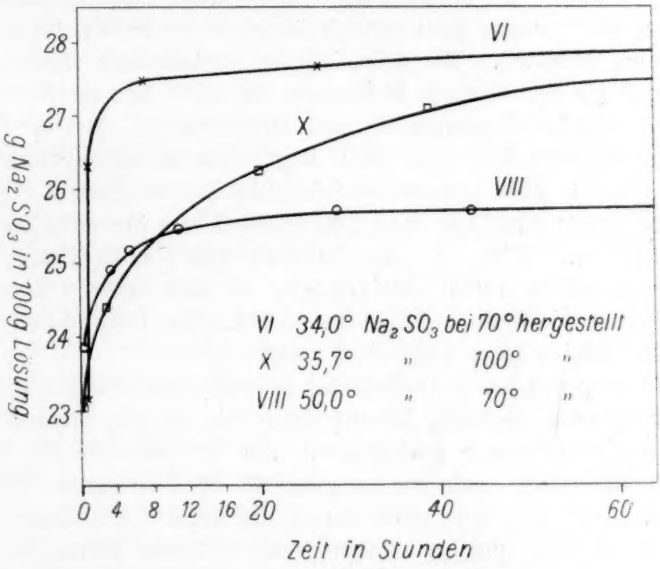


Fig. 6.

die Langsamkeit der letzten Einstellung des Hydratationsgleichgewichts in der Lösung mindestens mitbestimmend wäre für die Langsamkeit der letzten Einstellung des Sättigungsgleichgewichts.

Aus der Lage des Schnittpunktes der Löslichkeitskurven des Heptahydrats und des wasserfreien Natriumsulfits, wie er besonders an den in vergrössertem Massstabe in Fig. 5a dargestellten Teilen der Kurven hervortritt, liegt der Umwandlungspunkt zwischen beiden Salzen bei 33·4°. Die Kurve des Heptahydrates kann darüber hinaus in das metastabile Gebiet noch bis etwa 36° verfolgt werden; nach zweistündigem Rühren bei 35·9° wurde die Löslichkeit zu 29·89 g Na_2SO_3 in 100 g Lösung gefunden. Wenig oberhalb von 36° aber ging die

anfangs beobachtete Löslichkeit mit der Zeit etwas zurück, ein Zeichen, dass der zunächst metastabile Zustand in den stabilen übergegangen war. Andererseits ging bei sechsstündigem Rühren unter zuvor bei 30·9° mit dem Heptahydrat ins Gleichgewicht getretener Lösung schon bei 34·0° dieses in das wasserfreie Salz über, wie sich mit voller Sicherheit schon durch den Augenschein feststellen liess; in 100 g Lösung befanden sich jetzt 28·00 g Na_2SO_3. Wurde nun die Temperatur auf 30·0° vermindert, so verschwand innerhalb von 6 Stunden das feinpulvrige wasserfreie Salz, und an seiner Stelle erschienen im Bodenkörper wieder die Kristalle des Heptahydrats; nach 18stündigem Rühren bei 31·0° wurde jetzt der Löslichkeitswert 26·90 g Na_2SO_3 in 100 g Lösung ermittelt. Die Kristalle des Heptahydrats blieben bestehen, auch als der Versuch 48 Stunden bei 32·0° und dann weitere 48 Stunden bei 32·8° fortgesetzt wurde. Dies bestätigt, dass der Übergangspunkt zwischen 32·8° und 34·0° liegt. Die bei diesen Versuchen für 34·0° und für 31·0° erhaltenen Löslichkeitswerte sind in Fig. 5a mit $\times$ bezeichnet; ihre Lage zeigt, dass sie zwei verschiedenen Kurvenästen angehören. Wäre der von Hartley und Barrett um etwa 10° tiefer gefundene Punkt der richtige, so wäre nicht einzusehen, warum die bei 34·0° nach 6 Stunden eingetretene Umwandlung bei 32·8° in 48 Stunden ganz ausbleiben sollte.

Beim Übergange des Heptahydrates in das wasserfreie Salz muss neben diesem seine gesättigte Lösung entstehen, das Heptahydrat also „in seinem Kristallwasser schmelzen". Bei der Bestimmung dieses Schmelzpunktes macht sich die Langsamkeit des Überganges störend bemerkbar. Geht man von verwitterten Kristallen des Heptahydrats aus, pulvert sie fein und fügt einige Prozent Wasser hinzu, um den Schmelzvorgang zu beschleunigen, und bringt das Gemisch in einem weiten, durch einen Wattebausch verschlossenen Reagenzglase in ein langsam erwärmtes Wasserbad, so steigt ein in das Salz gestecktes Thermometer, mit dem man das Salz häufig umrührt, anfangs im gleichen Masse wie ein in dem Wasserbade befindliches. Bei Eintritt des Überganges zeigt sich anfangs nur eine allmählich wachsende Differenz der Angaben beider Thermometer; die Temperatur im Salze steigt zunächst langsamer, fällt dann, um schliesslich wieder regelmässig anzusteigen, wie es Fig. 7 zeigt. Das mittlere Kurvenstück flacht sich ab, wenn der ursprüngliche Wasserzusatz grösser wird. Offenbar liegt das Minimum, auf das die Temperatur während des Überganges zurückgeht, der Schmelztemperatur des Heptahydrates am nächsten. Der niedrigste Wert der Temperatur, der während des Überganges auf solche Weise beobachtet

wurde, lag bei 33·7°; doch wurden auch Werte wie 34·5° und höher beobachtet. Bei dieser Inkonstanz ist wohl der Bestimmuug aus dem Schnittpunkte der Löslichkeitskurven der Vorzug zu geben; mit der Lage der Na_2SO_3-Kurve wäre ein Übergangspunkt oberhalb 34° nicht vereinbar.

Noch mehr machten sich die Verzögerungen der Umwandlung bemerkbar, als versucht wurde, den Übergangspunkt auf dilatometrischem Wege zu bestimmen. Wie Hartley und Barrett fanden, entspricht dem Übergange $Na_2SO_3, 7\,H_2O \rightarrow Na_2SO_3 + 7\,H_2O$ eine Vermehrung des Molvolumens von 158 auf 178 ccm. In der Tat zeigte sich bei unseren Versuchen eine starke Änderung der Volumenzunahme, die aber erst bei 35—36° besonders deutlich hervortrat, im übrigen aber auch bei Benutzung eines teilweise verwitterten Präparates nicht scharf genug einsetzte, um zur Bestimmung des Umwandlungspunktes dienen zu können.

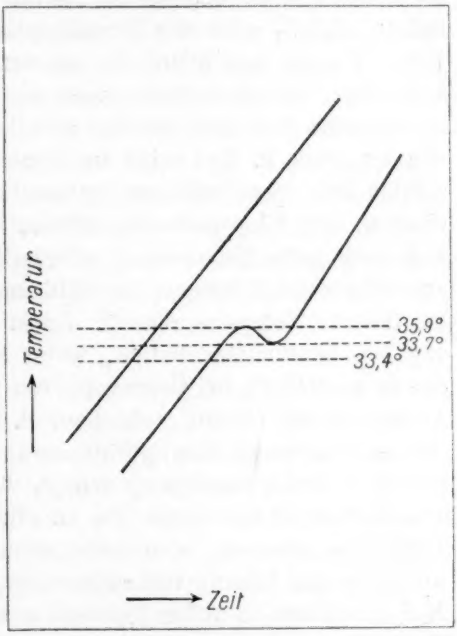


Fig. 7.

In keinem Falle wurde unterhalb von 33° irgend eine Änderung an der Stetigkeit der am Dilatometer gemessenen thermischen Ausdehnung des Salzes beobachtet. Hartley und Barrett dagegen fanden, als sie ein feingepulvertes Gemisch aus Hydrat und wasserfreiem Salze im Dilatometer etwa 20 Stunden konstanten Temperaturen aussetzten, daß bei 21·89° das Volumen eine schwache Verminderung, bei 22·69° eine geringe Steigerung erfuhr, bei 22·09° aber konstant blieb. Sie betrachten dies als Bestätigung der von ihnen gefundenen Umwandlungstemperatur, obgleich jene Volumänderungen einer Umwandlung von weniger als 0·1% entsprachen. Diese Beobachtungen stehen mit den unseren im Widerspruch; er erscheint bedenklich, auf so geringe Volumenänderungen weitergehende Schlüsse zu begründen.

b) Das Natriumpyrosulfit $Na_2S_2O_5$.

Seit den Untersuchungen von J. Sh. Muspratt[1]) wissen wir, dass aus Alkalisulfitlösungen vom Sättigungsgrade $M_2O \cdot 2\,SO_2$ Salze von der Zusammensetzung $M_2S_2O_5$ kristallisieren. Diese werden oft als Metasulfite bezeichnet. Da man aber sonst unter Metasalzen gewöhnlich solche versteht, welche ein Atom des säurebildenden Elementes enthalten und durch Austritt von 1 Mol Wasser aus 1 Mol eines sauren Salzes entstanden gedacht werden können, wie die Metaphosphate, Metasilikate usw. und da die Sulfite $M_2S_2O_5$ als Analoga der Pyrosulfate $M_2S_2O_7$ oder der Pyrophosphate nur als durch Austritt von 1 Mol Wasser aus 2 Mol der sauren Salze $MHSO_3$ hervorgegangen angesehen werden können, wird man sie, wie es wohl A. Röhrig[2]) zuerst getan hat, und seitdem ziemlich allgemein geschehen ist, und wie es auch F. Ephraim in seiner Anorganischen Chemie durchgeführt hat, zweckmäßiger Pyrosulfite nennen. Freilich darf das nicht zu dem Missverständnis führen, als sei zu ihrer Gewinnung πύρ, also gesteigerte Temperatur, erforderlich. Vielmehr scheiden sie sich aus wässerigen Lösungen des Sättigungsgrades M_2O, $2\,SO_2$ auch schon bei tieferen Temperaturen ab. Es ist ein durch fehlerhafte Literaturangaben begründeter Irrtum, wenn Ephraim angibt, dass sie statt der Salze $MHSO_3$ bei Gegenwart von Fremdsalzen oder viel SO_2 oder Alkohol in der Lösung entstehen, d. h. „von Beimengungen, die den Umwandlungspunkt der Hydrate herabsetzen." Solcher Beimengungen bedarf es nicht, sondern es genügt, die Lösung eines Alkalihydroxyds oder -karbonats soweit mit SO_2 zu sättigen, dass auf 1 Mol M_2O gerade 2 Mol SO_2 kommen, also keine nennenswerten Mengen von Fremdstoffen in der Lösung vorhanden sind, damit ohne weiteres die Salze $M_2S_2O_5$ alsbald in voller Reinheit auskristallisieren. Das gilt für das Natrium- und für das Kaliumsalz in gleichem Masse.

Angesichts dieser Tatsachen war es von besonderer Bedeutung, genau zu prüfen, ob und wie weit neben oder an Stelle der Pyrosulfite auch die normalen sauren Sulfite $MHSO_3$ kristallisieren. Für die Entscheidung dieser Frage war es von ausschlaggebender Bedeutung, die unter bestimmten Bedingungen erhaltenen Präparate vollständig, d. h. bis zur Gewichtskonstanz, unter den gewählten Arbeitsbedingungen zu trocknen. Als Bisulfite dürfen dabei nur solche Präparate angesprochen werden, die mindestens bei Zimmertemperatur über Schwefelsäure auf 1 $M_2S_2O_5$ wenigstens 1 H_2O festhalten. Es wird gezeigt

[1]) A. a. O.
[2]) A. a. O.

werden, dass weder für Natrium noch für Kalium saure Sulfite erhalten werden konnten, die dieser Bedingung genügten, dass also aus den Lösungen vom Sättigungsgrade $M_2O \cdot 2\,SO_2$ keine Salze vom Typus $MHSO_3$ kristallisiert zu erhalten sind.

Ausser den Salzen vom Typus $M_2O \cdot (SO_2)_2$ können auch Salze existieren von höherem Gehalt an SO_2, wie solche bei den analogen Telluriten schon bekannt sind. Solche Salze dürften in den gelben Lösungen vorliegen, die, wie oben erwähnt, stets entstehen, wenn stärkere Bisulfitlösungen über die Sättigungsstufe $M_2O \cdot 2\,SO_2$ hinaus mit SO_2 behandelt werden. Sie sind zweifellos sehr unbeständig und in der Lösung nur im Gleichgewicht mit reichlichen Mengen ihrer Zerfallsprodukte, $M_2S_2O_5$ und SO_2, vorhanden. Nähere Untersuchungen über diese Verbindungen haben wir nicht ausgeführt. Dass man aber berechtigt ist, die gelbe Farbe solcher Lösungen in der erwähnten Weise zu deuten, lehrt ausser der Existenz der gelben Verbindung $KJ \cdot (SO_2)_4$ die Tatsache, dass Alkalithiosulfate, die mit überschüssigem SO_2 auch gelbe Lösungen bilden, in trockenem Zustande bei niederer Temperatur SO_2 zu binden vermögen unter Bildung gelber Verbindungen. Von diesen konnten bisher $K_2S_2O_3 \cdot SO_2$ und $Rb_2S_2O_3 \cdot SO_2$ erhalten und analysiert werden [1]).

Über das saure Natriumsulfit lagen bei Beginn unserer Untersuchungen in der Literatur folgende Angaben vor:

Muspratt[2]) erhielt aus einer mit SO_2 gesättigten, heissen und konzentrierten Natriumkarbonatlösung beim Erkalten Kristalle, denen er die Formel $Na_2O \cdot 2\,SO_2 \cdot H_2O$ gibt, was dem Bisulfit $NaHSO_3$ entsprechen würde. Seine Analyse stimmt aber nur mangelhaft zu dieser Formel; auch die Angabe, dass das Salz aus seiner Lösung durch Alkohol körnig abgeschieden werde und weniger löslich sei als das entsprechende Bikarbonat, weicht gänzlich von allen späteren Beobachtungen über das Verhalten des sauren Natriumsulfits ab und drängt zu der Ansicht, dass Muspratt überhaupt kaum das angegebene Salz unter den Händen gehabt haben kann. Trotz dieser Widersprüche sind seine Angaben in die chemischen Handbücher immer wieder übernommen worden. Rammelsberg[3]) gewann aus der warmen Lösung glänzende Kriställchen, welche er aber nach $2\,Na_2O \cdot 4\,SO_2 \cdot 1\,H_2O$ zusammengesetzt fand. A. Röhrig[4]) dagegen bekam, als er eine Soda-

[1]) R. Vogel, Diss., Dresden 1923.
[2]) A. a. O.
[3]) A. a. O.
[4]) A. a. O.

lösung grade mit SO_2 sättigte, aus ihr sowohl das Muspratt'sche als auch das Rammelsberg'sche Salz, je nachdem er seine Lösung bei Zimmertemperatur bzw. bei 5 bis 8° über Schwefelsäure eindunstete, oder sie auf dem Sandbade eindampfte, und die auskristallisierten Salze „sehr sorgfältig" trocknete. Liess er aber, wie Rammelsberg, eine mit SO_2 übersättigte Lösung kristallisieren, so erhielt er „beim Erkalten des Syrups" das wasserfreie $Na_2S_2O_5$.

Dieses Salz war zuerst von H. Endemann[1]) gefunden worden, als er in alkoholische Natriumalkoholatlösung, die durch Eis und Kochsalz gekühlt war, trockenes SO_2 einleitete. Er beschreibt das Salz als bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig; erst nach langer Zeit oder beim Erwärmen auf 80° gibt es SO_2 ab, während es sich zugleich zu Na_2SO_4 oxydiert. Diese Angaben wurden von C. Schultz-Sellack[2]) bestätigt und ebenso von M. de Forcrand[3]). Bemerkenswerterweise betont dieser, dass er keine Hydrate von $Na_2S_2O_5$ habe erhalten können. Diejenigen seiner Präparate, die er wasserhaltig fand, enthielten stets merkliche Mengen von Natriumsulfat; dieses muss natürlich als Glaubersalz einen Hydratgehalt des Präparates vortäuschen. Da Muspratt, Rammelsberg und Röhrig den Schwefelgehalt ihrer Salze immer nach Oxydation zu Sulfat bestimmten, also Verunreinigungen durch dieses unberücksichtigt liessen, so ist es sehr gut möglich, dass ihre Hydrate nichts anderes waren als die von de Forcrand als unrein erkannten Präparate. Dafür spricht auch, dass Muspratt und Rammelsberg angeben, dass ihre Hydrate bei gewöhnlicher Temperatur Schwefeldioxyd entwickelten. Das tun sie aber nur, wenn sie noch feucht sind, und dann oxydieren sie sich auch sehr schnell.

Das wasserfreie $Na_2S_2O_5$ wurde auch von P. J. Hartog[4]) dargestellt zwecks Ermittelung seiner Bildungswärme. Dabei fand er, dass ein Präparat dieses Salzes nach dreimonatigem Aufbewahren in einer Stickstoffatmosphäre bei Behandlung mit verdünntem Ammoniak die Wärmetönung + 12940 cal. gab, während diese für das frische Präparat + 15640 cal. betrug. Er glaubt daher zwei Formen des Natriumpyrosulfits annehmen zu dürfen: im frischen Salze die α-Form, im gealterten die β-Form. Er hat es aber unterlassen, durch Analyse zu erhärten, dass das gealterte Salz in seiner Zusammensetzung unver-

[1]) Lieb. Ann. **140**, 337 (1866).
[2]) A. a. O.
[3]) A. a. O.
[4]) Compt. rend. **109**, 436 (1889).

ändert geblieben war. Da aber auch bei Luftabschluss Pyrosulfite unter Umständen langsam in Sulfat und Schwefel übergehen können[1]), und auch später keine Andeutungen jener Änderung sich ergeben haben, so braucht das β-$Na_2S_2O_5$ in der chemischen Literatur wohl nicht weiter aufgeführt zu werden.

In neuerer Zeit haben R. E. Evans und C. H. Desch[2]) sich mit dem sauren Natriumsulfit beschäftigt, als ihnen im technischen Betriebe das bei niederer Temperatur kristallisierende Hydrat $Na_2S_2O_5 . 7\,H_2O$[3]) begegnete, das später auch in der Chemischen Fabrik Glösa bei Chemnitz beobachtet wurde, und das bei etwas gesteigerter Temperatur teilweise schmilzt unter Abscheidung perlmutterglänzender weisser Kristalle von $Na_2S_2O_5$[4]).

Unsere eigenen Erfahrungen über das Natriumpyrosulfit sind die folgenden:

Wird eine bis zum Sättigungsgrade $Na_2O . 2\,SO_2$ aus Natronlauge oder Soda hergestellte Lösung unter vermindertem Druck oder in einem langsamen Wasserstoffstrome eingedampft, so verliert sie SO_2, wie auch Rammelsberg schon andeutet. Das ist angesichts der geringen Löslichkeit des Schwefeldioxyds zumal in heissen, starken Salzlösungen selbstverständlich, da in der Lösung die Gleichgewichte bestehen:

$$S_2O_5'' + H_2O \rightleftarrows 2\,HSO_3'$$

$$HSO_3' \rightleftarrows H^{\cdot} + SO_3''$$

$$HSO_3' + H^{\cdot} \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows H_2O + SO_2$$

bzw. einfach:

$$S_2O_5'' \rightleftarrows SO_3'' + SO_2.$$

Da diese aber mit Zunahme der SO_3''-Konzentration sich zu Ungunsten des freien SO_2 verschieben müssen, geht die SO_2-Abgabe dauernd zurück, und hört schliesslich praktisch auf, wenn in der Lösung das Ver-

---

[1]) F. Foerster, F. Lange, O. Drossbach und W. Seidel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **128**, 310 (1923).

[2]) Chem. News **71**, 248 (1895).

[3]) Die im Gmelin-Krautschen Handbuch für dieses Hydrat gegebene Formel $NaHSO_3 . 3\,H_2O$ ist eine willkürliche und, wie gezeigt werden wird, ungerechtfertigte Auslegung der von Evans und Desch gegebenen Formel. Ein Hydrat $Na_2S_2O_5 . 9H_2O$ erwähnt Musprat als von Clark dargestellt. Da aber keine Analyse angegeben ist, auch nicht die Ursprungsstelle dieser Angabe, und da sich auch niemals eine Bestätigung für sie gefunden hat, so muss sie als unrichtig gelten.

[4]) Im Lexikon der anorganischen Verbindungen, Bd. 1, 308 wird unter Hinweis auf die Arbeit von Evans und Desch auch eine labile Verbindung $Na_2SO_3 . SO_2$ erwähnt; in dieser Arbeit aber findet sich nichts dergleichen.

hältnis $Na_2O : SO_2$ auf 1 : 1·76 bis 1 : 1·84 herabgegangen ist. Bei weiterem Eindampfen kristallisiert dann wasserfreies Sulfit und Pyrosulfit zusammen aus.

Um reines Pyrosulfit zu erhalten, muss man also die Lösung im Strome von SO_2 eindampfen oder einfacher von einer so starken Alkalilösung ausgehen, dass bei ihrer Sättigung mit SO_2 bereits eine Übersättigung an Pyrosulfit eintritt. Eine Lösung, die diesen Anforderungen genügt, ist z. B. eine etwa 30%ige Natronlauge (40 g $NaOH$ auf 80 g H_2O) oder eine heiss gesättigte Sodalösung. Beim Sättigen mit SO_2 erhitzten sich diese bis zum Sieden bzw. bis 90°. Kühlt man sie langsam und zwar nicht unter 25° ab, so kristallisieren glänzende, etwa 1 mm grosse, eigenartig sargförmig gestaltete Prismen aus, die nach kurzem Waschen und nach dem Trocknen auf Ton im Exsikkator oder auch nur unter einem Uhrglase ihren Glanz beibehalten und aus wasserfreiem Pyrosulfit bestehen. Die Analyse ergab:

		Ber. für $Na_2S_2O_5$
Na_2O	32·64%	32·64%
SO_2	67·20%	67·36%

Wird aber eine an Pyrosulfit heissgesättigte Lösung rasch unter 25° abgekühlt, z. B. auf + 15° oder + 5°, so bildet das ausgeschiedene Salz einen dicken Brei von überaus feinen Nadeln, der auch bei gründlichem Abpressen noch beträchtliche Mengen Wasser enthält. Dass dieses wahrscheinlich nur mechanisch festgehalten wird, ergibt sich daraus, dass Proben solcher Salze, die bei annähernd konstant gehaltener Zimmertemperatur auf Uhrgläsern über Schwefelsäure zum Trocknen aufgestellt wurden, bei systematischer zeitlicher Verfolgung ihrer Gewichtsabnahme schnell und stetig ihr Wasser abgaben, bis sie in das wasserfreie Salz übergegangen waren. Die Wägungen wurden dabei aller 15 Minuten vorgenommen, und das Salz nach jeder Wägung mit einem Glaspistill zerdrückt und umgerührt. Nach wenigen Stunden war es wasserfrei, und zwar um so schneller, je weniger weit die Lösung abgekühlt war, aus der es kristallisierte.

Wenn eine etwas verdünntere, etwa 38% $Na_2S_2O_5$ enthaltende Lösung des Pyrosulfits, die beim Erkalten auf 25° noch nicht kristallisiert, bei 25° oder auch bei 18° im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure verdunstet wird, scheidet sie derbe Kristalle ab, die ebenfalls aus dem Salze $Na_2S_2O_5$ bestehen, wie folgende Analysen der auf Ton getrockneten Salze dartun:

				Ber. für $Na_2S_2O_5$
Na_2O	32·55%	32·40%	32·54%	32·64%
SO_2	67·45%	67·30%	67·40%	67·36%

Wenn die Lösung bei etwas tieferer Temperatur eingedunstet wurde, erhielten wir mehrfach in beschränkter Menge kleine Nadeln, welche in ihrem Habitus von dem des Salzes $Na_2S_2O_5$ etwas abwichen, und beim Trocknen auf Ton nach 24 Stunden sich noch als wasserhaltig erwiesen. Nach der Analyse sieht es so aus, als ob hier ein Salz $Na_2S_2O_5 . {}^1/_3\ H_2O$ vorläge:

		Ber. für $Na_2S_2O_5 . {}^1/_3\ H_2O$
Na_2O	31·70%	31·70%
SO_2	65·30%	65·35%

Über Schwefelsäure verlieren die Kristalle bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser und büssen zugleich ihren Glanz ein, ohne stärkere Verwitterungserscheinungen erkennen zu lassen.

Die gleiche Zusammensetzung hatten die Salze, denen Rammelsberg und Röhrig die Formel $2\,Na_2O . 4\,SO_2 . 1\,H_2O_2 \sim Na_2S_2O_5 . {}^1/_2\,H_2O$ zuschreiben. Bei ihren Analysen fanden sie folgende Werte:

	Rammelsberg fand in %	Röhrig fand in %		Ber. für $Na_2S_2O_5 . {}^1/_2\,H_2O$ in %
Na_2O	31·86	31·60	31·89	31·29
SO_2	63·25	64·03	64·49	64·21
H_2O	4·50	4·37	3·62	4·50

Wie man sieht, ist der Na_2O-Gehalt höher als der berechnete, aber der gleiche, wie ihn die Formel mit ${}^1/_3\,H_2O$ verlangt, während der SO_2-Gehalt wenigstens bei Röhrig auf das angenommene Salz etwa stimmt. Da aber Rammelsberg zur SO_2-Bestimmung das Salz durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, Röhrig durch Chlor oxydierte, wobei im ersteren Falle SO_2-Verluste leicht eintraten, ist die SO_2-Bestimmung dort an sich fehlerhaft, in jedem Falle aber insofern nicht einwandfrei, als sie vorhandenes Sulfat einbegreift; die Na_2O-Bestimmung ist also die zuverlässigere. Geht man von dieser aus und berechnet den zugehörigen SO_2-Gehalt, so ergibt sich Folgendes:

	Analyse von Rammelsberg in %	Analyse von Röhrig in %		Ber. für $Na_2S_2O_5 . {}^1/_3\,H_2O$ in %
Na_2O	31·86	31·60	31·89	31·65
SO_2	65·65	65·25	65·85	65·35
H_2O	2·49	3·15	2·26	3·60

Obwohl diese Analysenwerte mit den unsrigen für ein Hydrat $3Na_2S_2O_5 . H_2O$ übereinstimmen, dürfen sie doch nicht als eine Stütze für dessen Existenz gewertet werden. Denn sowohl Rammelsberg wie Röhrig erhielten ihr Salz beim Kristallisieren der heissen Lösung, und die Angabe des ersteren, dass dabei glänzende Kriställchen erschienen, zeigt, dass er wahrscheinlich das wasserfreie Salz erhalten hat; durch Oxydation beim Trocknen ist es vermutlich sulfathaltig geworden, und so ist der analytische Befund zustande gekommen; ähnlich hat es wohl auch bei Röhrig gelegen. Unser Salz war praktisch sulfatfrei. Trotzdem bestehen erhebliche Bedenken, es mit Sicherheit als chemisches Individuum anzusprechen. Denn beim Trocknen des feuchten $Na_2S_2O_5$ bei 20°, der Temperatur, bei der die Nadeln ihr Wasser behielten, trat keine Unstetigkeit in der Wasserabgabe auf, als der Rückstand die Zusammensetzung $Na_2S_2O_5 . {}^1/_3 H_2O$ überschritt; ferner veranlasste auch 4tägiges Verrühren der gesättigten Lösung mit $Na_2S_2O_5$ bei + 4° keine Hydratation des Bodenkörpers, und schliesslich gehen die alsbald zu beschreibenden Hydrate des Natriumpyrosulfits beim Schmelzen immer glatt in das wasserfreie Salz über. Darum dürfen wir die letzten Zweifel daran, ob das Bestehen eines Hydrats $3Na_2S_2O_5 . H_2O$ nicht etwa nur durch mechanisch festgehaltenes Wasser vorgetäuscht wird, noch nicht für beseitigt ansehen, zumal die kleinen Mengen, in denen wir dieses Salz immer nur erhielten, uns eine Bestimmung seiner Löslichkeitskurve nicht erlaubten. Besteht es wirklich, so ist es keinesfalls etwa ein Doppelsalz $Na_2S_2O_5 . NaHSO_3$, da es sein Wasser schnell und vollständig über Schwefelsäure verliert.

Wohldefinierte, und dann wesentlich wasserreichere Hydrate des Natriumpyrosulfits aber erhält man bei tiefer Temperatur. Wird eine 38 bis 40%ige Natriumpyrosulfitlösung mehrere Tage im Eisschranke stehen gelassen, so scheiden sich grosse, viereckige, anscheinend monokline Säulen mit einem Doma ab. Am schnellsten gelangt man zu dem gleichen Körper, wenn man eine kleine Menge der Lösung bei — 13° gefrieren lässt, bei 0° wieder auftaut und mit einem Teile der sehr kleinen, dabei zurückbleibenden Kriställchen die Hauptmenge der Lösung animpft. Man hat es nach der Menge der zugesetzten Kriställchen in der Hand, dass die Kristallisation nicht zu schnell vor sich geht, und die Kristalle nicht zu klein werden; es scheiden sich meist kleine Prismen oder Nadeln ab. Sie wurden in der oben durch Fig. 3 dargestellten Vorrichtung unter guter äusserer Kühlung abgesaugt und auf gekühlten Tonplatten im Eisschrank unter Luftabschluss getrocknet. Im Eisschrank halten sich die Kristalle trocken und in

gut verschlossenen Gefässen monatelang. Gegen + 5° schmelzen sie langsam; grössere Kristalle halten sich kurze Zeit auch bei Zimmertemperatur. Um das Salz in Räumen von Zimmertemperatur sicher zu handhaben, es z. B. an die Wage zu bringen, wurde ein kleiner doppelwandiger Kühlkasten aus Weissblech benutzt; der Raum zwischen den Wänden war mit Wolle gefüllt; in ihm wurde ein grösseres verschliessbares Wägeglas in Eis gesetzt und in diesem stand ein kleineres Wägegläschen mit der aus dem Eisschranke entnommenen, zum Versuche bestimmten Portion des Salzes. Die Analyse der tunlichst rasch gewogenen Substanz zeigte, dass in ihr das Hydrat $Na_2S_2O_5 . 6H_2O$ vorlag, also ein bisher noch nicht bekanntes Hydrat des Pyrosulfits.

Gefunden wurde für:

	Grosse Prismen in %			Nadeln in %	Ber. für $Na_2S_2O_6 . 6H_2O$ in %
Na_2O	20·6	20·35	20·91	20·6	20·73
SO_2	42·7	42·10	42·71	42·8	42·82

Verfährt man bei der Herstellung des Hydrats anders, als oben beschrieben wurde, sättigt man z. B. eisgekühlte und dadurch unter + 5° gehaltene, 30%ige Natronlauge mit schwefliger Säure, so scheidet sich das Hydrat als unfiltrierbarer Brei ab. Auch wenn man 30%ige $Na_2S_2O_5$-Lösung stark, z. B. auf — 8° abkühlt, scheidet sich anfangs ein anscheinend amorpher Niederschlag ab; bei längerem Rühren aber verschwindet er wieder und geht in die Nadeln des Hydrats über.

Beim Trocknen über Schwefelsäure bei 0° gibt das Salz rasch Wasser ab und zerfällt. Es war von Wichtigkeit, auch hier den zeitlichen Gang des Trocknens zu verfolgen. Die oben für die Trocknung des Pyrosulfits beschriebene Arbeitsweise konnte hier nicht angewandt werden, da die ganze Operation einschliesslich der Wägungen einen Raum von 0° verlangt hätte, der aber nicht zur Verfügung stand. Das Ziel liess sich erreichen, als das Salz in einem weiten Reagenzglas, das dauernd in Eis stand, über klein geschnittenes, metallisches Natrium gebracht, der mit einem Manometer versehene Apparat mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert und dann zugeschmolzen wurde. Die fortschreitende Wasserabgabe konnte dann an dem Druck des Wasserstoffs verfolgt werden, der durch die Wechselwirkung des abgegebenen Wasserdampfes mit dem Natrium entwickelt wurde. Es zeigte sich, dass die Druckzunahme nahezu stetig verlief. Nur als sie etwa der Hälfte des im Salze eingebrachten Wassers entsprach, dieses also etwa

auf die Zusammensetzung $Na_2S_2O_5 . 3H_2O$ herabgegangen war, zeigte sich eine auch bei Wiederholung des Versuchs wieder hervortretende beträchtliche Verlangsamung für die Abgabe des übrigen Wassers: während die Abgabe der ersten 3 Mol Wasser eine annähernd gleichbleibende stündliche Druckzunahme von 30 bis 25 mm *Hg* ergaben, ging diese für den Rest des Wassers zunächst auf 10 bis 8 mm *Hg* herab, um dann ganz langsam und völlig stetig sich dem Werte Null zu nähern. Aus dieser Beobachtung allein auf die Existenz eines besonderen Hydrates $Na_2S_2O_5 . 3H_2O$ schliessen zu wollen, das von $Na_2S_2O_5 . 6H_2O$ durch verminderten Dampfdruck unterschieden ist, wäre wohl nicht ganz zulässig, denn man müsste erwarten, dass die Existenz eines solchen Hydrats auch an den Löslichkeitskurven hervorträte. Dafür aber fand sich bisher wenigstens keine sichere Andeutung. Als bei obigem Versuche auch innerhalb längerer Zeit keine Druckzunahme mehr eintrat, war der Rückstand nicht ganz wasserfrei; da aber der Versuch sich nicht ohne eine geringe Oxydation des Salzes ausführen liess, und der verbliebene geringe Wassergehalt noch etwas kleiner war, als wenn das im Rückstande gefundene SO_3 als $Na_2SO_4 . 10H_2O$ vorhanden gewesen wäre, braucht diesem kleinen Wassergehalt für die Beurteilung des Vorganges keine besondere Bedeutung beigemessen zu werden.

Worauf es vor allem ankommt, ist der Nachweis, dass beim Trocknen des Hydrates auch für ein vorübergehendes Auftreten eines Hydrates $Na_2S_2O_5 . H_2O$ nicht der geringste Anhalt gefunden wurde, dass dieses also unter keinen Umständen als ein Hydrat von $NaHSO_3$ aufzufassen ist, sondern sich durchaus als ein Hydrat des Pyrosulfits erwiesen hat, also als $Na_2S_2O_5 . 6H_2O$.

Auch das von Evans und Desch beschriebene Hydrat $Na_2S_2O_5 . 7H_2O$ erhielten wir, als eine 38%ige Lösung des Pyrosulfits mehrere Tage der Winterkälte (4 Tage bei — 4° C.) ausgesetzt war. Dabei schieden sich anfangs die Nadeln des Hydrats mit $6H_2O$ aus; innerhalb von 3 Tagen verschwanden sie allmählich und gingen in grosse, kurze, flächenreiche Säulen von anscheinend rhombischem Habitus über[1]). Diese wurden in gleicher Weise wie die des vorigen Hydrats abgesaugt, getrocknet und aufbewahrt. Ihre Analyse ergab:

			Ber. für $Na_2S_2O_5 . 7H_2O$
Na_2O	19·30%	19·32%	19·60%
SO_2	39·45%	39·85%	40·50%

[1]) Die Angabe im Gmelin-Kraut, dass das Hydrat regulär kristallisiere, beruht auf einem Missverständnis; Evans und Desch geben nämlich an, dass die Kristalle „very regular", also gut ausgebildet, sind.

Die grossen Kristalle hielten anscheinend etwas Mutterlauge eingeschlossen, so dass ihr Wassergehalt etwas über, ihr Gehalt an wasserfreiem Salz etwas unter dem berechneten Werte lag. Sie schmelzen bei + 5·5° in ihrem Kristallwasser und gehen dabei, wie Evans und Desch auch schon fanden, in das wasserfreie Pyrosulfit und dessen gesättigte Lösung über. Es handelt sich also auch hier wieder um ein Hydrat des Pyrosulfits $Na_2S_2O_5$, nicht des Bisulfits $NaHSO_3$[1]). Bringt man die Kristalle bei 18° in einem Exsikkator über Schwefelsäure, so behalten sie scheinbar ihre Form bei. Unter gelindem Druck mit einem Pistill aber verschwindet diese, und es entsteht ein Brei von $Na_2S_2O_5$ und seiner Lösung. Ähnlich verhalten sich grössere Kristalle des Hydrats mit $6H_2O$.

Nach diesen Ergebnissen kommen für die Bestimmung der Löslichkeit des sauren Natriumsulfits nur das Pyrosulfit $Na_2S_2O_5$ und seine beiden Hydrate $Na_2S_2O_5 . 6H_2O_5$ und $Na_2S_2O_5 . 7H_2O$ in Betracht; Substanzmangel verhinderte, wie oben schon bemerkt, eine Ausdehnung der Versuche auf das vielleicht existierende Hydrat $3\,Na_2S_2O_5 . H_2O$. Zur Durchführung der Löslichkeitsbestimmungen kam es hier darauf an, dass jedes Entweichen von Schwefeldioxyd vermieden wurde. Die oben beschriebene Arbeitsweise genügte dieser Forderung; um die Abgabe von SO_2 auch an den Gasraum über der Lösung auf ein Mindestmass zu beschränken, wurde namentlich bei höherer Temperatur dieser Raum tunlichst klein gehalten.

Die Ergebnisse der Bestimmung der Löslichkeit des Natriumpyrosulfits sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt. Es wurden mehrere Versuchsreihen bei auf- und absteigender Temperatur durchgeführt; für die gleiche Temperatur wurden dabei immer dieselben Löslichkeitswerte gefunden, ein Zeichen, dass das Gleichgewicht wirklich erreicht war. Es stellte sich stets in verhältnismässig kurzer Zeit sicher ein. Für jede Versuchsreihe wurde ein neues Präparat des Salzes benutzt und die Zusammensetzung des Bodenkörpers am Schlusse jeder Reihe durch Analyse untersucht. Sie war stets die gleiche wie die des Ausgangsmaterials und entsprach der Formel $Na_2S_2O_5$. Diese einzelnen Reihen brauchen daher hier nicht gesondert aufgeführt zu werden; die Einzelbestimmungen sind in der Tabelle 3 nach der Temperatur geordnet; die angegebenen Rührzeiten sind die bei jedem Einzelversuch benutzten.

[1]) Vgl. die Fussnote 3 auf S. 459.

Tabelle 3.
Löslichkeit von $Na_2S_2O_5$.

Rührzeit in Minuten	Temperatur in ° C.	g $Na_2S_2O_5$ in 100 g Lösung	Mol $Na_2S_2O_5$ auf 1000 Mol H_2O	Grammatome S in 1000 Mol H_2O
30	97·2	49·06	91·3	45·7
15	85·0	47·89	87·1	43·5
10	81·4	47·40	85·4	42·7
15	71·4	45·62	79·5	39·7
20	59·2	44·29	75·3	37·6
80	59·0	44·27	75·3	37·6
60	40·2	41·52	67·2	33·6
105	40·2	41·60	67·5	33·7
15	39·3	41·39	66·9	33·4
45	31·7	40·94	65·7	32·8
45	31·4	40·79	65·3	32·6
30	22·8	39·77	62·6	31·3
30	17·5	39·01	60·6	30·3
90	17·5	39·02	60·6	30·3
120	15·0	39·20	61·0	30·5
55	15·0	39·12	60·9	30·4
120	14·8	39·20	61·0	30·5
30	10·9	38·80	60·1	30·0
75	10·4	38·79	60·0	30·0
53	8·6	38·65*)	59·7	29·8
110	6·0	37·60	57·5	28·7
20	0·0	37·36	56·5	28·2
25	0·0	37·47	56·8	28·4

Die Beobachtungen sind in Fig. 8 zu der für $Na_2S_2O_5$ gültigen Kurve vereinigt; sie zeigt, dass die Einzelmessungen befriedigend untereinander stimmen, wie es auch nach der Konstanz in der Zusammensetzung des Bodenkörpers zu erwarten war.

Auch mit dem durch rasches Abkühlen einer heiss gesättigten Pyrosulfitlösung auf 25° in feinen Nadeln ausgefallenen Präparat, das nach raschem Abpressen und kurzem Trocknen auf Ton sich noch als wasserhaltig erwiesen hatte, wurde bei 0° eine Löslichkeitsbestimmung vorgenommen. Sie ergab 37·36 g $Na_2S_2O_5$ in 100 g Lösung, also den gleichen Wert, wie er für das wasserfreie Salz gefunden war. Der Bodenkörper hatte dabei sein nadliges Aussehen völlig beibehalten. Dadurch wird die oben ausgesprochene Ansicht bestätigt, dass in diesen Nadeln auch das wasserfreie Salz $Na_2S_2O_5$ vorliegt, welches nur infolge seiner Struktur gewisse Wassermengen mechanisch etwas stärker vorübergehend festhält als das körnige, kleine Prismen bildende Präparat.

Die Löslichkeit des Hexahydrats des Natriumpyrosulfits wurde teils, und zwar für die Temperaturen unter 0°, unmittelbar mit

dem in der oben beschriebenen Weise dargestellten Salze, teils in der Weise ermittelt, dass eine bei etwa 18° für $Na_2S_2O_5$ gesättigte Pyrosulfitlösung mit Kristallen des Hexahydrats in der Nähe von 0° geimpft wurde. In diesem Falle war nach längstens 4 Stunden die Zusammensetzung der Lösung konstant, und der Bodenkörper zeigte alle Eigenschaften des Hexahydrats; bei den Versuchsreihen, bei denen vom reinen Hydrat ausgegangen wurde, wurde jedesmal die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und am Ende der Reihe die des Boden-

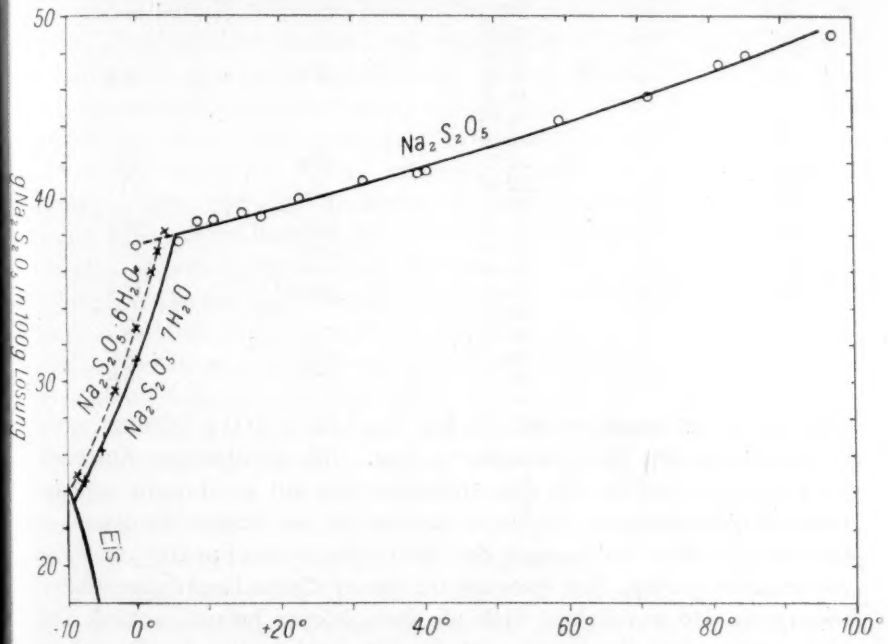


Fig. 8.

körpers analytisch festgestellt und mit der Formel $Na_2S_2O_5 \cdot 6H_2O$ in guter Übereinstimmung gefunden. Die Ergebnisse sind in ähnlicher Weise wie für Tabelle 3 in der folgenden Tabelle 4 zusammengestellt; die Einzelbestimmungen, für welche das Hydrat erst durch Animpfen erzeugt wurde, sind durch ein *) an den Werten der Rührzeiten gekennzeichnet.

Diese Werte sind in Fig. 8 durch die für $Na_2S_2O_5 \cdot 6H_2O$ gültige Kurve dargestellt. Mit der Eiskurve, deren Bestimmung weiter unten beschrieben werden wird, schneidet sie sich bei $-9{\cdot}74°$. Das wäre der kryohydratische Punkt. Die bei dieser Temperatur ausgeführte

Tabelle 4.
Löslichkeit von $Na_2S_2O_5 \cdot 6H_2O$.

Rührzeit in Minuten	Temperatur in °C.	g $Na_2S_2O_5$ in 100 g Lösung	Mol $Na_2S_2O_5$ auf 1000 Mol H_2O	Grammatome S in 1000 Mol H_2O
240	+ 4·0	38·20	58·2	29·6
65*)	+ 3·5	37·95		
440	+ 3·5	37·45		
47*)	+ 3·0	37·10	55·6	27·8
20*)	+ 2·8	35·90		
55*)	+ 2·4	36·35		
45*)	+ 2·1	35·95		
190*)	+ 1·8	35·40		
30*)	+ 1·8	35·45	52·5	26·2
60	+ 1·4	34·30		
30	+ 1·3	34·10		
110	+ 0·2	33·10		
240	0·0	32·90	46·5	23·2
140	− 0·2	32·50		
60	− 0·7	32·45		
240	− 1·0	31·75	44·1	22·0
60	− 2·0	30·45	41·4	20·7
240	− 2·2	30·25*)		
60	− 3·0	29·45	39·5	19·7
140	− 3·65	28·75		
60	− 4·2	28·10*)	37·1	18·5
60	− 6·3	26·22*)	33·6	16·8
60	− 8·5	24·75	31·2	15·6

Löslichkeitsbestimmung ergab 24·20 g $Na_2S_2O_5$ in 100 g Lösung, einen Wert, der in der Löslichkeitskurve liegt. Die gleichzeitige Ausscheidung von Eis und Hydrat zum Gleichgewicht mit der Lösung erleidet durch die Langsamkeit in der Kristallisation des Salzes Störungen, so dass eine scharfe Bestimmung des kryohydratischen Punktes auf diese Weise nicht gelang. Aus einer um 0·2° unter diesen Punkt abgekühlten Lösung, in der das Hydrat sich als Bodenkörper befand, schied sich auf Animpfen mit Eis dieses aus, die Temperatur stieg annähernd an den kryohydratischen Punkt, sank aber im Kältebad alsbald wieder, und als sie dabei — 11·6° erreicht hatte, schied sich das Hydrat in feinen Nadeln ab, und die Temperatur stieg aufs neue auf — 9·9° bei lebhaftem Rühren.

Der Schnittpunkt der Löslichkeitskurven für $Na_2S_2O_5$ und $Na_2S_2O_5 \cdot 6H_2O$ liegt bei + 3·8°; das Existenzgebiet des Hydrats reicht also von — 9·74° bis + 3·8°. Auch die unmittelbare Bestimmung dieses Übergangspunktes als des Schmelzpnuktes des Hydrates ist wegen der Trägheit des Überganges $Na_2S_2O_5 \cdot 6H_2O \rightarrow Na_2S_2O_5 + 6H_2O$ nicht durchführbar; auch bei + 5° schmolz das Hydrat erst nach langer Zeit.

Nach der Lage des Übergangspunktes ist das wasserfreie $Na_2S_2O_5$ unter $+4^\circ$ nur metastabil mit der Lösung am Gleichgewicht. Immerhin kann man seine Löslichkeitskurve bis $-4{\cdot}8^\circ$ verfolgen; einige, wenn auch nicht ganz sichere Bestimmungen sind in die Kurvenzeichnung eingetragen. Bei $-4{\cdot}8^\circ$ aber tritt spontane Kristallisation dieser zunächst mit $Na_2S_2O_5$ in ein metastabiles Gleichgewicht getretenen Lösung ein, und ihre Konzentration geht stark herab. Dabei sind, wie oben schon bemerkt, die ersten Abscheidungen sehr voluminös und scheinbar amorph, so dass ihre Abtrennung von der Lösung nicht gelang. Der stabilere Zustand mit den für das Hydrat $Na_2S_2O_5 \cdot 6H_2O$ kennzeichnenden Kristallnadeln und den zu diesen gehörenden Löslichkeitswerten wird erst nach einiger Zeit erreicht. So lange die ersten amorphen Ausscheidungen in der Lösung bestehen, werden für deren Konzentration Werte gefunden, welche zwischen dem metastabilen Teile der $Na_2S_2O_5$-Kurve und der Kurve für das Hexahydrat etwa in der Mitte liegen. Sie sind aber für wechselnde Temperaturen so schwankend gefunden worden, dass ihre Vereinigung etwa zu einer Löslichkeitskurve nicht möglich ist. Deshalb können diese Werte sehr wahrscheinlich nicht als Gleichgewichtswerte angesprochen werden, sondern entsprechen wohl irgend welchen zufälligen Stadien auf dem, wie oben dargetan, nur sehr träge durchlaufenem Wege vom Gleichgewicht $Na_2S_2O_5 \rightleftarrows$ Lösung I, zum Gleichgewicht $Na_2S_2O_5 \cdot 6H_2O \rightleftarrows$ Lösung II. Es könnte allerdings auch an die Möglichkeit gedacht werden, die ersten amorphen Ausscheidungen einem besonderen Hydrate, etwa dem vielleicht durch den Verlauf der Trocknung des Hexahydrats angedeuteten $Na_2S_2O_5 \cdot 3H_2O$, zuzuschreiben. Dann sollte man aber, wenn dieses sich als Bodenkörper abgeschieden hat, auch konstante Werte dafür erwarten, da für ein solches Hydrat ein Grad von Metastabilität zu erwarten wäre, der zwischen dem von $Na_2S_2O_5 \cdot 6H_2O$ läge, und daher auch nur mit entsprechender Trägheit wieder verlassen würde. Da hierfür die Beobachtungen keinen Anhalt bieten, ist die erstere Deutung wohl die zutreffende.

Die Löslichkeit des Heptahydrats $Na_2S_2O_5 \cdot 7H_2O$ wurde hauptsächlich mit den grossen, wohlausgebildeten Kristallen bestimmt, die bei niederer Temperatur, wie oben beschrieben wurde, erhalten worden waren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Die für das Heptahydrat gefundenen Löslichkeitswerte sind auch in Fig. 8 durch die für dieses Hydrat gezeichnete Kurve veranschaulicht. Diese zeigt, dass in seinem ganzen Existenzgebiete das Heptahydrat weniger löslich ist als das Hexahydrat, dieses also ganz und

Tabelle 5.
Löslichkeit von $Na_2S_2O_5 \cdot 7\,H_2O$.

Rührzeit in Minuten	Temperatur in °C.	g $Na_2S_2O_5$ in 100 g Lösung	Mol $Na_2S_2O_5$ auf 1000 Mol H_2O	Grammatome S in 1000 Mol H_2O
120	+ 1·2	32·45*)	45·4	22·7
180	0·0	31·45		
240	0·0	31·10	44·1	22·0
120	— 5·0	26·15	33·5	16·7
120	— 7·5	24·50	30·7	15·3
52	— 7·9	24·20*)	30·2	15·1
150	— 9·0	23·77	29·6	14·8
60	— 9·3	23·45	29·1	14·5

gar metastabil ist, während jenes die einzige stabile Form ist, in der das Natriumpyrosulfit bei niederer Temperatur auftritt. Seine Löslichkeitskurve schneidet daher die des wasserfreien Salzes bei höherer Temperatur, als es die des Hexahydrates tut. Der Schnittpunkt liegt bei + 5·5°; bei dieser Temperatur schmilzt auch das Hydrat rasch. Hier liegt also der Umwandlungspunkt, in dem das Gleichgewicht $Na_2S_2O_5 \cdot 7\,H_2O \rightleftarrows Na_2S_2O_5 + 7\,H_2O$ besteht. Die unmittelbare Bestimmung des kryohydratischen Punktes bot ähnliche Schwierigkeiten wie beim Hexahydrat. Der Schnittpunkt der Löslichkeitskurve und der Eiskurve liegt bei — 9·05°. Bei dieser Temperatur scheidet eine Lösung Eis ab, bis ihre Konzentration 23·50 g $Na_2S_2O_5$ in 100 g Lösung beträgt, ein Wert, der auch in der Löslichkeitskurve liegt.

Dank seiner Stabilität ist auch, wenn Pyrosulfitlösungen in der Technik bei strenger Kälte kristallisierten, nur dieses Hydrat beobachtet worden. Aber dieser stabile Zustand wird nur sehr träge erreicht. Deshalb erfordert seine Abscheidung stets ziemlich lange Zeit, und ist es möglich, das metastabile Hexahydrat so leicht zu erhalten und so bequem in seinem Gleichgewicht mit der Lösung zu verfolgen. Selbst beim vollständigen, schnellen Gefrierenlassen einer für beide Hydrate übersättigten Pyrosulfitlösung scheidet sich mindestens zum Teil das Hexahydrat neben dem Eis ab, so dass die nach dem Auftauen verbliebenen Kristalle allein das weit schneller kristallisierende Hexahydrat zur Abscheidung bringen. Ist dieses erst einmal auskristallisiert, so ist sein Übergang in das stabile Heptahydrat ausserordentlich langsam. Wir konnten ihn selbst dann noch nicht herbeiführen, als das Hexahydrat zwei Tage lang bei — 3·8° (der kryohydratischen Temperatur von $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$) mit seiner Lösung verrührt wurde. Diese grosse Beständigkeit des Hexahydrats hängt wohl ausser mit der Trägheit, die überhaupt das Natriumpyrosulfit bei seiner Gleich-

gewichtseinstellung zeigt, mit dem geringen Löslichkeitsunterschied beider Hydrate zusammen.

Man darf also schliessen, dass das saure Sulfit des Natriums aus seiner Lösung

als $Na_2S_2O_5$ vom Siedepunkt der Lösung bis $+5{\cdot}5°$ stabil, darunter bis $-4{\cdot}8°$ metastabil,

als $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ von $+5{\cdot}5°$ bis zum kryohydratischen Punkte $-9{\cdot}05°$ stabil,

als $Na_2SO_4 \cdot 6H_2O$ von $+3{\cdot}8°$ bis zum kryohydratischen Punkte $-9{\cdot}79°$ metastabil

auskristallisiert, dass sich für die Existenz anderer Hydrate, wie $Na_2S_2O_5 \cdot 3H_2O$ und $3Na_2S_2O_5 \cdot H_2O$ gewisse Andeutungen, aber keine irgendwie zuverlässige Gewähr finden liessen, dass aber für die Existenz eines dem als das Bisulfit $NaHSO_3$ anzusprechenden kristallisierten Hydrates nicht der geringste Anhalt zu gewinnen ist.

c) Das normale Kaliumsulfit K_2SO_3.

J. Sh. Muspratt[1]) wie A. Röhrig[2]) geben an, dass sie beim Eindunsten einer Lösung, die sie durch Einleiten von SO_2 in eine nicht zu verdünnte Lösung von Kaliumkarbonat gewonnen hatten, ein an der Luft zerfliessliches Salz $K_2SO_3 \cdot 2H_2O$ in Kristallen erhielten. C. Rammelsberg[3]) hat bei seinen Untersuchungen dieses Salz nicht näher untersucht, „da es wegen grosser Löslichkeit nur schwierig kristallisiert", doch gibt er an, dass seine gesättigte heisse Auflösung beim Erkalten nichts absetzt, im Gegenteil die kalte Lösung beim Erhitzen einen Teil des Salzes ausfallen lässt, der beim Abkühlen wieder verschwindet.

Später hat M. Berthelot[4]) das normale Kaliumsulfit behufs Ermittelung seiner Lösungswärme dargestellt. Er fand, dass die Darstellung Schwierigkeiten bot, und verfuhr, um diese zu überwinden, so, dass er vom Kaliumpyrosulfit ausging, seine Lösung mit der genau entsprechenden Menge Kalilauge versetzte und sie dann in der Wärme eindampfte. Das dabei sich abscheidende Salz erklärte er, allerdings ohne Angabe einer Analyse, für das Hydrat $K_2SO_3 \cdot H_2O$. Durch Erhitzen wurde es entwässert. P. J. Hartog[5]) dagegen gewann, als er

[1]) A. a. O.
[2]) A. a. O.
[3]) A. a. O.
[4]) Ann. Chim. Phys. [6] **1**, 75 (1884).
[5]) Compt. rend. **109**, 179 (1889).

eine Lösung von 100 g KOH in 200 g Wasser mit SO_2 sättigte und der Lösung die gleiche Menge KOH in möglichst wenig Wasser zufügte, bei ihrem Eindampfen unter vermindertem Drucke und Filtration in der Hitze, also im wesentlichen nach der gleichen Arbeitsweise wie Berthelot, wasserfreies K_2SO_3, das hexagonale Prismen bildet, zerfliesslich und in der Hitze weniger löslich sein soll als in der Kälte. Seine Lösungswärme fand er zu — 1750 cal., angeblich in Übereinstimmung mit Berthelot, während dieser in Wirklichkeit dafür + 1440 cal. angibt. Eine negative Lösungswärme würde nicht gerade dafür sprechen, dass K_2SO_3 auch Hydrate zu bilden vermöge und in der Hitze seine Löslichkeit verminderte.

Von diesen Angaben haben wir nur bestätigen können, dass die Darstellungsweise des Kaliumsulfits nach Berthelot und nach Hartog zweckmässig ist, und dass dabei wasserfreies Salz kristallisiert erhalten wird. Die übrigen Angaben über dieses Salz konnten wir nicht bestätigen.

Bei der Darstellung des Salzes haben wir in Übereinstimmung mit Berthelot gefunden, dass es wichtig ist, in der zunächst zu bereitenden Bisulfitlösung die Sättigungsgrenze $K_2O \cdot 2SO_2$ genau einzuhalten. Eine mit SO_2 gesättigte Lösung von KOH enthält einen Überschuss an SO_2 gegenüber einer Bisulfitlösung; auf Zugabe einer Menge von KOH, die der erst angewandten gleich ist, muss in ihr etwas Bisulfit verbleiben. Da das Kaliumpyrosulfit bei mittlerer und niederer Temperatur schwerer löslich ist als das normale Sulfit, ist dann eine Verunreinigung dieses Salzes durch Pyrosulfit nicht ausgeschlossen. Andererseits darf man in dem Bestreben, das Bisulfit zu vermeiden, auch keine grössere Menge freien Alkalis und Karbonats in der Lösung lassen, da diese dann mit der Mutterlauge dem Salze anhaften und es zerfliesslich machen.

Die in der beschriebenen Weise erhaltene, gegen Phenolphtalein alkalisch reagierende Lösung wurde entweder nach Hartog im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei etwa 70° eingedampft, oder auch, wie es bei der Gewinnung von Na_2SO_3 beschrieben ist, im Wasserstoffstrome unter Atmosphärendruck bei etwa 100°. Im letzteren Falle waren die Kriställchen des Salzes wieder erheblich grösser als im ersteren. Sie wurden in der durch Fig. 3 erläuterten Vorrichtung abgesaugt. Da sie sehr löslich sind und die Mutterlauge ganz das gleiche Verhältnis $K_2O : SO_2$ hatte wie das Salz, haben wir dieses, wie auch Hartog verfuhr, mit Rücksicht auf seine grosse Löslichkeit nicht ausgewaschen, sondern nur tunlichst scharf abgesaugt und dann im gleichen

Apparat im Wasserstoffstrome bei etwas erhöhter Temperatur getrocknet. Unter dem Mikroskop zeigten die Kristalle das von Hartog beschriebene Aussehen. In der angegebenen Weise hergestellt, ist das gut getrocknete Salz an der Luft ganz beständig und keineswegs zerfliesslich, die Analyse ergab für das

	bei etwa 70°		bei etwa 100°		
	abgeschiedene Salz				Ber. für K_2SO_3
K_2O	59·45%	59·50%	59·62%	59·35%	59·52%
SO_2	40·35%	40·40%	40·35%	40·75%	40·48%

Beim Eindunsten einer Lösung des Salzes über Schwefelsäure schieden sich nach mehreren Tagen Kristalle ab, die nach dem Absaugen, Abpressen zwischen Filtrierpapier und Trocknen auf Ton im luftverdünnten Raume bei der Analyse folgende Werte ergaben:

K_2O	58·92%	58·99%
SO_2	39·67%	39·70%

Diese zeigen gegen 100% Unterschiede von 1·41 bis 1·31%, die von einem Wassergehalt herrühren. Daher war das Salz auch hygroskopisch; der kleine Wassergehalt beruht nur auf unvollständiger Trocknung; für ein Hydrat ist er viel zu gering. Wir konnten also auch, wenn wir nach Röhrig bei gewöhnlicher Temperatur das Kaliumsulfit kristallisieren liessen, das von ihm dabei angeblich gewonnene Hydrat $K_2SO_3 \cdot 2H_2O$ nicht erhalten. Schliesslich haben wir das Salz auch beim kryohydratischen Punkte bei $-45°$ aus einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung sich abscheiden lassen und dann mit den dabei erhaltenen Kristallen eine auf $-30°$ gehaltene Lösung geimpft. Der hierbei gefundene Löslichkeitswert lag in der gleichen Kurve mit den übrigen (s. Tabelle 6), und der Bodenkörper erwies sich, nachdem er abgesaugt und auf Ton getrocknet war, als wasserfrei.

Hiernach tritt Kaliumsulfit nur als wasserfreies Salz K_2SO_3 auf. Die Angaben der früheren Untersuchungen über einen Wassergehalt können sich nur auf unreine Präparate beziehen. Vielleicht war ein Gehalt an Kalihydrat und Kaliumkarbonat die Ursache dafür und veranlasste auch die beobachtete grosse Zerfliesslichkeit, vielleicht lag auch teilweise Oxydation vor. Bei dem sowohl von Muspratt als auch von Röhrig angewandten, oben schon erörterten analytischen Verfahren blieb diese unberücksichtigt und musste der Wassergehalt, der immer nur aus der Differenz des nach dem gefundenen Sulfat berechneten SO_2-Gehalts und des Kaligehalts gegen 100% sich ergab,

mit grossen Fehlern behaftet sein. Das von Berthelot erhaltene Präparat, das nachweislich Wasser enthielt, da es erst beim Entwässern unter 120° in das wasserfreie Salz überging, wurde aber von Hartog nach der von Berthelot benutzten Darstellungsweise nicht wiedergefunden, war also ebenfalls kein chemisches Individuum.

Die Bestimmung der Löslichkeit des Kaliumsulfits bot dadurch eine gewisse Schwierigkeit, dass die kaum ganz auszuschliessenden geringen Verunreinigungen von Kaliumsulfat in der konzentrierten Sulfitlösung praktisch unlöslich sind und sie schwach milchig trüben. Sie gehen leicht durch das Wattefilter des Proberöhrchens hindurch, wenn man dieses nicht besonders fest stopft. Tut man dies, so werden die Probenahmen ziemlich zeitraubend. Man kann auch so verfahren, dass man das Rührwerk, nachdem es über die zur Einstellung des Gleichgewichts erforderliche Zeit in Tätigkeit war, abstellt und die Lösung sich klären lässt, bevor man die Probe nimmt.

Für die in der folgenden Tabelle 6 zusammengestellten Bestimmungen wurde zunächst für eine bestimmte Ausgangsmenge des Salzes die Löslichkeit bei steigender, dann für eine andere Menge bei abnehmender Temperatur festgestellt, und schliesslich wurden mehrere besondere Versuchsreihen bei 0° bzw. tieferen Temperaturen durchgeführt. Fast immer wurde am Schluss der Reihe der Bodenkörper analysiert und dann stets als das Salz K_2SO_3 befunden. Die angegebenen Rührzeiten beziehen sich auf die Einzelbestimmungen.

Tabelle 6.

Löslichkeit von K_2SO_3.

Rührzeit in Minuten	Temperatur in °C.	g K_2SO_3 in 100 g Lösung	Mol K_2SO_3 auf 1000 Mol H_2O
215	24·0	51·37	120·3
270	30·0	51·76	122·1
180	55·8	52·02	123·4
205	54·4	51·90	122·8
95	97·2	53·22	129·5
260	96·6	53·01	128·4
55	97·2	52·88	127·7
100	55·4	52·18	124·2
70	31·2	51·90	122·8
130	+ 0·1	51·40	120·4
255	+ 0·7	51·29	119·9
100	− 3·9	51·35	120·2
60	− 5·8	51·80	
75	− 6·7	51·45*	120·9
100	− 15·0	51·30	120·3
40	− 30	51·0	118·6

Die Werte liegen, wie Fig. 9 zeigt, in der gleichen fast gradlinig verlaufenden Kurve. Ihr Schnittpunkt mit der Eiskurve, deren Bestimmung wieder weiter unten beschrieben werden wird, also der kryohydratische Punkt von K_2SO_3, liegt bei $-45{\cdot}5°$ und $51{\cdot}0$ g K_2SO_3 in 100 g Lösung. Die geringe Neigung der Löslichkeitskurve nach der

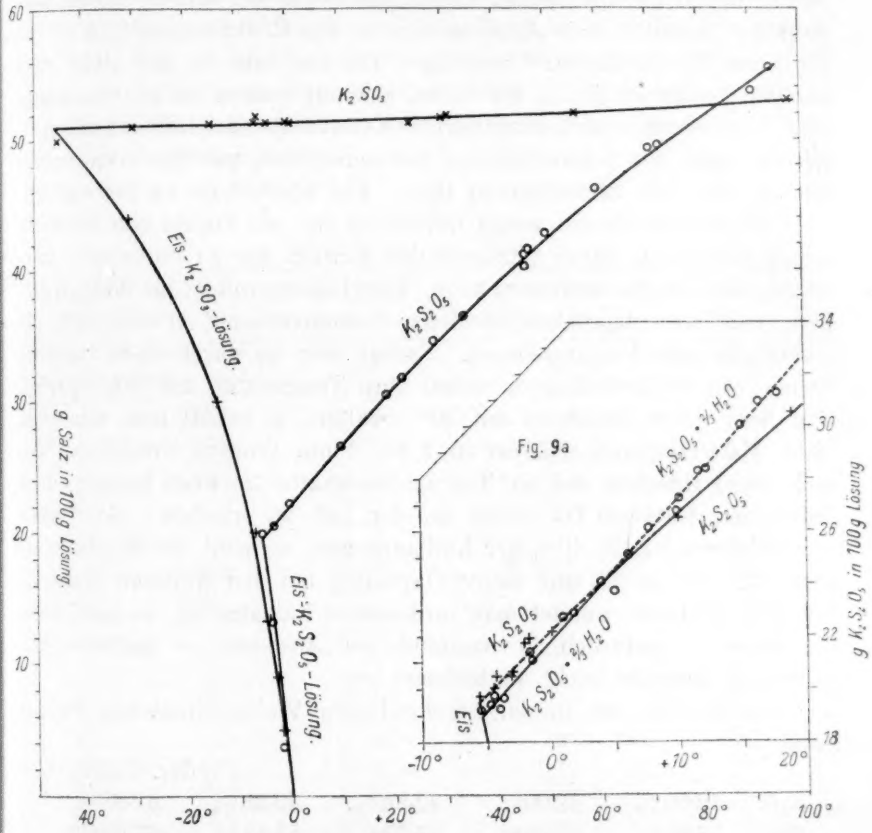


Fig. 9.

Seite der tieferen Temperatur stimmt mit der kleinen negativen Lösungswärme, die Hartog für K_2SO_3 bestimmte, überein, während seine Behauptung, dass es in der Kälte weit löslicher sei als in der Hitze damit, wie erwähnt, im Widerspruche steht. Wenn Rammelsberg bei steigender Temperatur eine Salzabscheidung aus seiner Kaliumsulfitlösung beobachtete, so kann sie nicht aus diesem Salze bestanden haben.

d) Das Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$.

Besonders leicht lässt sich das Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$ in reinen, gut ausgebildeten Kristallen gewinnen. Darum sind auch die Angaben, welche sich über dieses Salz in der älteren Literatur finden, meist zutreffend. J. Sh. Muspratt[1]) war der erste, welcher auf die im Kaliumpyrosulfit hervortretende, eigenartige Form der sauren Sulfite aufmerksam machte; seine Angaben wurden von C. Marignac[1]), A. Röhrig[1]) und M. Berthelot[1]) bestätigt. Da das Salz in der Hitze viel leichter löslich ist als in der Kälte, gewinnt man es am zweckmässigsten, wenn man eine konzentriertere Kalihydrat- oder Kaliumkarbonatlösung heiss mit Schwefeldioxyd behandelt und aus der erkaltenden Lösung das Salz kristallisieren lässt. Ein Überschuss an Schwefeldioxyd ist hierfür ebenso wenig notwendig wie ein Zusatz von Alkohol, wenn man auch durch letzteren den Eintritt der Kristallisation verdünnterer Lösungen befördern kann. Eine Lösung von 28 bis 33% *KOH* bzw. von der entsprechenden Menge Kaliumkarbonat erwies sich als zweckmässigste Ausgangslösung. Sättigt man sie durch einen raschen Strom von Schwefeldioxyd, wobei ihre Temperatur auf 100° steigt, und lässt unter Umrühren auf 20° erkalten, so erhält man das Salz ohne Mutterlaugeneinschlüsse in 1 bis 2 mm grossen Kristallen, die sich leicht waschen und auf Ton im Exsikkator trocknen lassen, ohne dabei nennenswerte Oxydation an der Luft zu erleiden. Geht man von stärkerer, z. B. 40%iger Kalilauge aus, so sind die Kristalle so fein, dass sie leicht eine kleine Oxydation bei den weiteren Manipulationen erfahren; wendet man verdünntere Kalilauge an, so schliessen die dann — natürlich in verminderter Ausbeute — auftretenden grösseren Kristalle leicht Mutterlauge ein.

Die Analyse des in der beschriebenen Weise erhaltenen Salzes ergab:

					Ber. f. $K_2S_2O_5$
K_2O	42·00%	42·00%	42·28%	42·28%	42·38%
SO_2	57·65%	57·35%	57·72%	57·67%	57·62%

Auch bei langsamem Kristallisierenlassen einer verdünnteren Lösung im Exsikkator über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur wird das gleiche Salz in wasserklaren Kristallen erhalten, die nur auf Ton getrocknet, folgende Analysenwerte gaben:

			Ber. f. $K_2S_2O_5$
K_2O	42·23%	42·30%	42·38%
SO_2	57·57%	57·46%	57·62%

[1]) A. a. O.

Im völlig trockenen Zustande ist das Salz an der Luft beständig und riecht auch nicht nach SO_2, wie es schon Muspratt für $K_2S_2O_5$ gefunden hat. Beobachtet man das Gegenteil, so zeigt dies, dass das Salz feucht ist, da nur seine Lösung nach SO_2 riecht, infolge der in einer solchen stets eintretenden, oben schon erörterten Zersetzung.

Für die Bestimmung der Löslichkeiit des Kaliumpyrosulfits wurde wieder zum Teil bei auf- und dann bei absteigender Temperatur mit der gleichen Ausgangsmenge des Salzes gearbeitet, zum Teil wurden für die höchsten und die tiefsten Temperaturen besondere Versuchsreihen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.
Löslichkeit von $K_2S_2O_5$.

Rührzeit in Minuten	Temperatur in ° C.	g $K_2S_2O_5$ in 100 g Lösung	Mol $K_2S_2O_5$ auf 1000 Mol H_2O	Grammatome S in 1000 Mol H_2O
35	+ 0·2	22·21	23·1	11·5
65	18·9	30·53	35·6	17·8
50	28·5	34·61	42·9	21·4
65	41·0	39·35	52·6	26·3
70	50·2	42·79	60·6	30·3
20	46·4	41·60	57·7	28·8
30	33·7	36·46	46·5	23·2
25	22·0	31·82	37·8	18·9
30	0·2	22·14	23·0	11·5
25	46·2	41·39	57·2	28·6
45	60·1	46·11	69·3	34·6
55	70·2	49·27	78·7	39·3
30	60·5	46·65		
45	60·7	46·15	69·4	34·7
45	72·0	49·64	79·9	39·9
45	90·4	53·70	94·0	47·0
30	94·0	55·51	101·1	50·5
60	82·8	52·42	89·3	44·6
50	93·6	55·50	101·1	50·5
100	10·0	26·50	29·2	14·6
100	0·0	22·20	23·1	11·5
120	— 3·0	20·65*)	21·1	10·5
210	— 5·5	19·52*)	19·7	9·8
32	— 6·0	19·25	19·3	9·6
180	— 6·0	19·30	19·4	9·7
180	— 5·6	19·75	20·0	10·0
90	— 3·1	20·52	20·9	10·4

Die Ergebnisse sind in Fig. 9 durch die auf $K_2S_2O_5$ bezügliche Kurve veranschaulicht. Ihr völlig stetiger Verlauf lehrt, dass sie sich in ihrer ganzen Ausdehnung auf dasselbe Gleichgewicht bezieht. Dies wurde wieder durch die Analyse der bei verschiedenen Temperaturen

am Ende der Versuche vorhandenen Bodenkörper bestätigt. Von $-6°$ bis $+94°$ waren diese das wasserfreie Salz $K_2S_2O_5$.

Weniger übereinstimmend als die Literaturangaben über das wasserfreie Salz sind die über die Hydrate des Kaliumpyrosulfits. Muspratt, Rammelsberg und Röhrig erhielten ein Hydrat, das nach ihren Analysen $KHSO_3 \sim K_2S_2O_5 \cdot H_2O$ wäre. Rammelsberg gibt an, dass man dieses Salz „jedesmal erhält, wenn man in eine warme Auflösung von kohlensaurem Kali so lange schweflige Säure leitet, bis die Flüssigkeit einen Überschuss daran enthält", und dass es daraus „beim Erkalten oder auf Zusatz von Alkohol sich in krisallinischer Form niederschlägt"; das Salz soll beständig SO_2 abgeben und an der Luft schliesslich in Kaliumsulfat übergehen; das wasserfreie Pyrosulfit von Muspratt erwähnt er überhaupt nicht. Röhrig dagegen erhält aus der mit SO_2 gesättigten, warmen Lösung beim Erkalten das wassertreie Salz, durch Fällen der abgekühlten Lösung mit Alkohol aber, ganz ähnlich wie es auch Muspratt angibt, das Hydrat $KHSO_3$ als „nadelförmige Kristallmasse". Ein Salz dieser Beschaffenheit gewannen auch wir durch Fällen mit Alkohol, fanden aber, dass es nur sofort nach dem Absaugen und Abpressen zwischen Papier etwa der Formel $KHSO_3$ entsprach, bei kurzem weiteren Trocknen auf Ton aber schon erheblich wasserärmer war. Ein Salz dieser Zusammensetzung existiert also im festen Zustande überhaupt nicht.

Hierbei sei bemerkt, dass die von früheren Forschern mehrfach zur Abscheidung der Sulfite aus ihren Lösungen benutzte Fällung mit Alkohol sich stets als entbehrlich erwiesen hat und auch darum sehr unzweckmässig ist, weil die dabei erhaltenen Salze oft durch ganz besonders grosse Oxydierbarkeit unnötige Schwierigkeiten bedingen.

Zu dem Schlusse, dass $KHSO_3$ als kristallisiertes Salz nicht existiert, kam schon Berthelot, der durch Sättigen einer konzentrierten Kaliumkarbonatlösung bei niederer Temperatur ein kristallisiertes Hydrat des Kaliumpyrosulfits erhielt, das aber weit weniger Wasser, 3·7 bis 4·2%, enthielt, als die vom Hydrat $KHSO_3$ verlangte Menge von 7·48%. Er weist darauf hin, dass Marignac, der aus einer Kaliumbisulfitlösung bald das wasserfreie $K_2S_2O_5$, bald ein wasserhaltiges $K_2S_2O_5$ erhielt und beide kristallographisch untersuchte, letzteres, gestützt auf die Angaben von Muspratt, als $KHSO_3$ ansprach, in Wirklichkeit ein wasserärmeres Salz schon unter den Händen gehabt hat. Denn seine Analyse weicht von den für die Formel $KHSO_3$ erforderlichen Werten viel weiter ab, als die Fehlerquellen erlauben würden. Sie gab ihm nämlich:

	in %	Ber. für $KHSO_3$
K_2O	40·19	39·23
SO_2	54·35	53·28
H_2O	5·56	7·49

Die von Marignac für $KHSO_3$ mitgeteilten kristallographischen Messungen beziehen sich also in Wirklichkeit auf das wasserärmere Hydrat, welches Berthelot beschrieben hat. Ein Hydrat der gleichen Zusammensetzung wie das Marignacsche, haben auch wir erhalten mit allen an ihm von Marignac und von Berthelot beschriebenen Eigenschaften. Von diesen ist die für die Beurteilung der Natur des Salzes wichtigste, dass es seinen Wassergehalt ausserordentlich festhält; auch bei längerem Erhitzen auf 50° in einem Strom trockenen, sauerstoffreien Gases oder nach 48-stündigem Erhitzen auf 50° über 98%iger Schwefelsäure fanden wir ihn unverändert, und unter dem Mikroskop erschienen die Kristallflächen unverwittert. Berthelot gibt an, dass er das Hydrat durch Erhitzen auf 100° entwässert habe und zwar ohne dass es dabei gleichzeitig schweflige Säure abgab[1]).

Es wird am besten im Sinne von Berthelots Angaben dargestellt, wenn man eine 31 bis 35%ige Kaliumpyrosulfitlösung auf 0° abkühlt. Nach 6 bis 24 Stunden kristallisiert das Hydrat in 1 bis 3 mm langen Nadeln, die eisgekühlt abgesaugt, mit Wasser von 0° gedeckt und auf Ton über Schwefelsäure, zweckmässig im Eisschrank, getrocknet werden. Ist das Salz gut trocken, so ist es bei Zimmertemperatur wochenlang haltbar und riecht nicht nach SO_2. Es oxydierte sich selbst im Sauerstoffstrome, wenn dieser trocken war, bei 30° innerhalb 90 Stunden auch nicht spurenweise. Wendet man dagegen feuchten Sauerstoff an, oder ist das Salz selbst etwas feucht, so wird es schon bei 0° langsam zu K_2SO_4 und $KHSO_4$ oxydiert, während etwas SO_2 entweicht. Diese Oxydation wird also nur durch eine voraufgehende Einwirkung von Wasser ermöglicht. Verfolgt man die Trocknung eines noch feuchten Präparats über Schwefelsäure in der oben (S. 460) beschriebenen Weise zeitlich bei 18°, so geht der Wassergehalt ganz stetig in wenigen Stunden auf den von Marignac gefundenen von etwa 5% herab, ohne dass irgendeine merkliche Unstetigkeit an dem Punkte der Entwässerung eintritt, an welchem der der Formel $KHSO_3$ entsprechende

[1]) Untersuchungen über das Verhalten der Pyrosulfite bei höherer Temperatur, über das sich in der Literatur sehr widersprechende Angaben finden, sind eingeleitet.

Wassergehalt erreicht ist. Die Nichtexistenz dieses Salzes wird also auch hierdurch bestätigt.

Die Analysen verschiedener, jedesmal praktisch sulfatfreier Präparate ergaben:

	26 Std. über Schwefelsäure bei 18° in %	48 Std. über 80%iger H_2SO_4 bei 1° in %	72 Std. über 100%iger H_2SO_4 bei 1° in %	48 Std. über 98%iger H_2SO_4 bei 50° in %	Ber. für $K_2S_2O_5 \cdot {}^2/_3\, H_2O$ in %	Ber. für $K_2S_2O_5 \cdot {}^1/_2\, H_2O$
K_2O	40·82	40·30	40·45	40·50	40·25	40·75
SO_2	54·20	54·30	54·55	54·40	54·63	55·37

Diese Analysen, die auch an zahlreichen anderen Präparaten mit ganz gleichen Ergebnissen ausgeführt wurden, stimmen also mit der Analyse von Marignac überein und lassen keinen Zweifel, dass das Hydrat die — allerdings etwas auffällige — Formel $K_2S_2O_5 \cdot {}^2/_3\, H_2O$ hat, da die Werte von der einfacheren Formel $K_2S_2O_5 \cdot {}^1/_2 H_2O$ weiter abweichen, als die Fehlerquellen erlauben.

Die Bestimmung der Löslichkeit des Hydrates $K_2S_2O_5 \cdot {}^2/_3\, H_2O$ ergab die in Tabelle 8 zusammengestellten Werte. Sie wurden in 3 Versuchsreihen gewonnen, bei denen in jeder am Schluss die Übereinstimmung des Bodenkörpers mit dem Ausgangsmaterial durch Analyse erhärtet wurde. Die Einzelbestimmungen dieser Versuchsreihen sind wieder nach der Temperatur für die Tabelle 8 geordnet. Die angegebenen Rührzeiten sind also die bei den Einzelversuchen benutzten.

Diese Beobachtungen sind in Fig. 9a veranschaulicht, welche in grösserem Masstabe als die Hauptfigur die Löslichkeitskurve des Hydrates und zum Vergleich die des wasserfreien Salzes für das von dieser umfasste Temperaturgebiet darstellt. Zur Bestimmung des dieses nach unten hin begrenzenden, kryohydratischen Punktes wurde eine Lösung von Pyrosulfit, die nur Eis als Bodenkörper enthielt, stark unterkühlt. Bei $-6{\cdot}7°$ trat spontane Abscheidung der Nadeln des Hydrates $K_2S_2O_5 \cdot {}^2/_3\, H_2O$ ein und die Temperatur stieg auf $-5{\cdot}50°$ und blieb hier konstant bei 19·20 g $K_2S_2O_5$ in 100 g Lösung. Damit stimmt die Lage des Schnittpunktes von Löslichkeits- und Eiskurve überein. Auch für das wasserfreie Salz liess sich der hier im metastabilen Gebiete liegende kryoskopische Punkt annähernd finden, als in eine verdünntere, mit Eis in Berührung befindliche Lösung ein

Tabelle 8.

Löslichkeit von $K_2S_2O_5 \cdot {}^2/_3\, H_2O$.

Rührzeit in Minuten	Temperatur in ° C	g $K_2S_2O_5$ in 100 g Lösung	Mol $K_2S_2O_5$ auf 1000 Mol H_2O	Grammatome S auf 1000 Mol H_2O
170	— 0·4	21·50*)	22·2	11·1
70	+ 1·0	22·75	23·9	11·9
30	+ 1·2	22·50		
35	+ 1·8	22·85		
30	4·0	24·15	25·8	12·9
120	5·0	23·75	25·3	12·6
35	6·1	25·10	27·2	13·6
35	7·7	26·10	28·6	14·3
30	8·9	26·75	29·6	14·8
35	10.1	27·25	30·3	15·1
60	11·6	28·30	31·9	15·9
420	12·2	28·37*)	32·1	16·0
120	15·0	30·05	34·6	17·3
120	16·4	30·95	35·1	17·5
200	18·0	31·30	36·9	18·4
200	20·1	33·20	41·5	20·7

Überschuss an feingepulvertem $K_2S_2O_5$ eingetragen, verrührt und mit Eis geimpft wurde. Die Temperatur stellte sich dadurch auf — 5·65° ein; die Konzentration dabei betrug 19·50 g $K_2S_2O_5$ in 100 g Lösung, ein Wert, der annähernd in die Löslichkeitskurve des wasserfreien Salzes passt.

Aus der Fig. 9a erkennt man, wie nahe die Kurven beider Salze zusammenliegen, und dass sie sich bei etwa + 4·0° unter einem sehr stumpfen Winkel schneiden; oberhalb dieser Temperatur ist das wasserfreie Salz, unter ihr das Hydrat die stabile Form im Gleichgewichte mit der Lösung. Der geringe Löslichkeitsunterschied aber erlaubt beiden Formen noch ziemlich weit jenseits des Umwandlungspunktes im metastabilen Gebiete aufzutreten und bedingt, dass der Übergang in die stabile Form nur träge vor sich geht, und auch nach Animpfen mit dieser nicht ohne beträchtlichen Zeitaufwand vor sich geht. Die folgenden Versuche machen dies deutlich: Es wurde durch längeres Verrühren mit dem wasserfreien Salze in der Nähe von 0° eine an diesem gesättigte Lösung hergestellt, sie enthielt in 100 g:

nach 1440 Minuten bei — 2·10° 21·75 g $K_2S_2O_5$

„ 60 „ „ — 1·74° 21·95 „ „

Sie wurde filtriert und nun mit $K_2S_2O_5 \cdot {}^2/_3\, H_2O$-Kristallen verrührt. Jetzt zeigte sie in 100 g

nach	240 Minuten	bei	— 1·64°	21·15 g $K_2S_2O_5$
„	400 „	„	— 1·64°	21·40 „ „
„	1440 „	„	— 1·44°	21·10 „ „

Trotz etwas höherer Temperatur war die Konzentration deutlich zurückgegangen. Noch stärker tritt dies bei etwas tieferer Temperatur hervor: Eine Lösung von $K_2S_2O_5$ wurde bis nahe an den kryohydratischen Punkt abgekühlt; ihre Konzentration betrug dabei für 100 g Lösung:

nach	40 Minuten	bei	0·0°	22·15 g $K_2S_2O_5$
„	23 „	„	— 2·0°	21·25 „ „
„	50 „	„	— 4·45°	20·05 „ „
„	60 „	„	— 4·35°	20·50 „ „

Nun wurde ein Teil der Lösung gefrieren gelassen und mit den dabei erhaltenen Kristallen die übrige Lösung geimpft. Jetzt enthielt die Lösung auf 100 g:

nach	75 Minuten	bei	— 4·70°	19·40 g $K_2S_2O_5$
„	50 „	„	— 4·45°	19·75 „ „
„	80 „	„	— 4·00°	19·25 „ „
„	215 „	„	— 3·85°	19·65 „ „

Zugleich lehrte das Aussehen des Bodenkörpers, dass die für das Hydrat kennzeichnenden Nadeln entstanden waren. Umgekehrt verschwinden bei + 15° unter einer gesättigten Lösung des Hydrats dessen Nadeln und treten die kurzen Prismen des wasserfreien Salzes an ihre Stelle. Man kann diese Übergänge benutzen, um grosse, gut ausgebildete Kristalle des wasserfreien Salzes zu erzielen. Dazu sättigt man 28%ige Kalilauge mit SO_2, kühlt rasch ab und versetzt die noch klare Lösung bei Zimmertemperatur mit einer kleinen Menge des Hydrats $K_2S_2O_5 \cdot {}^2/_3\, H_2O$. Dieses scheidet sich als nächstliegende Stufe zunächst ab, geht aber dann von selbst in das stabile $K_2S_2O_5$ über; infolge des geringen Löslichkeitsunterschiedes geschieht dies aber so langsam, dass wenige grosse und zugleich von Mutterlaugeneinschlüssen freie Kristalle des Pyrosulfits sich ausbilden. In ruhender Lösung sind dafür 1 bis 2 Tage erforderlich; rührt man die Lösung mit der Vorsicht, die Kristalle nicht aufzuwirbeln, so ist die Umkristallisation in 3 Stunden vollendet. Unter dem Umwandlungspunkt aber bleiben die Nadeln beliebig lange unter der Lösung bestehen.

Diese Beobachtungen lehren, dass die Löslichkeitsunterschiede, welche wir zwischen dem wasserfreien und dem wasserhaltigen Pyrosulfit gefunden haben, so gering sie auch erscheinen, tatsächlich vor-

handen sind. Berthelot war überrascht, die Lösungswärmen beider Salze bei + 12° sehr nahe gleich zu finden, zu — 11240 cal. für das wasserfreie Salz $K_2S_2O_5$, zu — 11360 cal. für das Hydrat. Der geringe Neigungsunterschied der Löslichkeitskurven lässt das erwarten. Wenn Berthelot nach diesem Befunde die Möglichkeit andeutet, dass das Hydrat sich so verhalte, als ob das Wasser in ihm nur durch Kapillarität adhäriere und nicht gebunden sei, so spricht vor allem die von Marignac wie von uns immer wieder gefundene, streng stöchiometrische Zusammensetzung des Hydrats sowie seine von Marignac festgestellte kristallographische Verschiedenheit vom wasserfreien Salze und nicht zuletzt seine hohe Beständigkeit entschieden dagegen.

Die letztere zeigt, dass das Hydrat des Kaliumpyrosulfits nach seiner chemischen Natur etwas ganz anderes ist, als die Hydrate des Natriumpyrosulfits. In diesen ist das Wasser lediglich als durch Nebenvalenzen gebunden anzunehmen, ihr Aufbau kann etwa durch die Formeln:

$$[Na(H_2O)_3]_2S_2O_5 \sim Na_2S_2O_5 \cdot 6\ H_2O$$
$$[Na(H_2O)_3]_2S_2O_5(H_2O) \sim Na_2S_2O_5 \cdot 7\ H_2O.$$

wiedergegeben werden [1]). Im Hydrat des Kaliumpyrosulfits dürfte aber das Ion HSO_3' enthalten sein und seine grosse Beständigkeit bedingen; dem entspräche die Formel:

$$K_2S_2O_5 \cdot 4\ KHSO_3.$$

Wie der Aufbau eines solchen Doppelsalzes nach den Nebenvalenzen zu denken wäre, lassen wir zunächst dahingestellt. Diese Formel würde aber besagen, dass das in reiner Form nicht kristallisierbare $KHSO_3$ in Gestalt eines Doppelsalzes mit Kaliumpyrosulfit zwischen — 4° und + 4° stabil im Gleichgewicht mit seiner Lösung kristallisieren kann.

e) Vergleich der Löslichkeitskurven der Sulfite von Kalium und Natrium.

Zum Vergleich der Löslichkeiten der vier im Vorstehenden untersuchten Sulfite eignen sich am besten die auf 1000 Mol. Wasser bezogenen Werte, die in den oben gegebenen Tabellen mit angegeben sind. In Fig. 10 (siehe folgende Seite) sind diese Werte für 0° bis 100° in Kurven vergleichend zusammengefasst.

Wie man erkennt, sind nur $Na_2SO_3 \cdot 7\ H_2O$ und $K_2S_2O_5$ bei Zimmertemperatur genügend schwer löslich und nehmen in ihrer

[1]) Vgl. M. E. Lambert, Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 101 (1923).

Löslichkeit mit sinkender Temperatur stark genug ab, dass diese Salze beim Erkalten warm gesättigter Lösungen leicht in befriedigender Ausbeute aus ihren Lösungen zu gewinnen sind. Das Hydrat des Natrium-

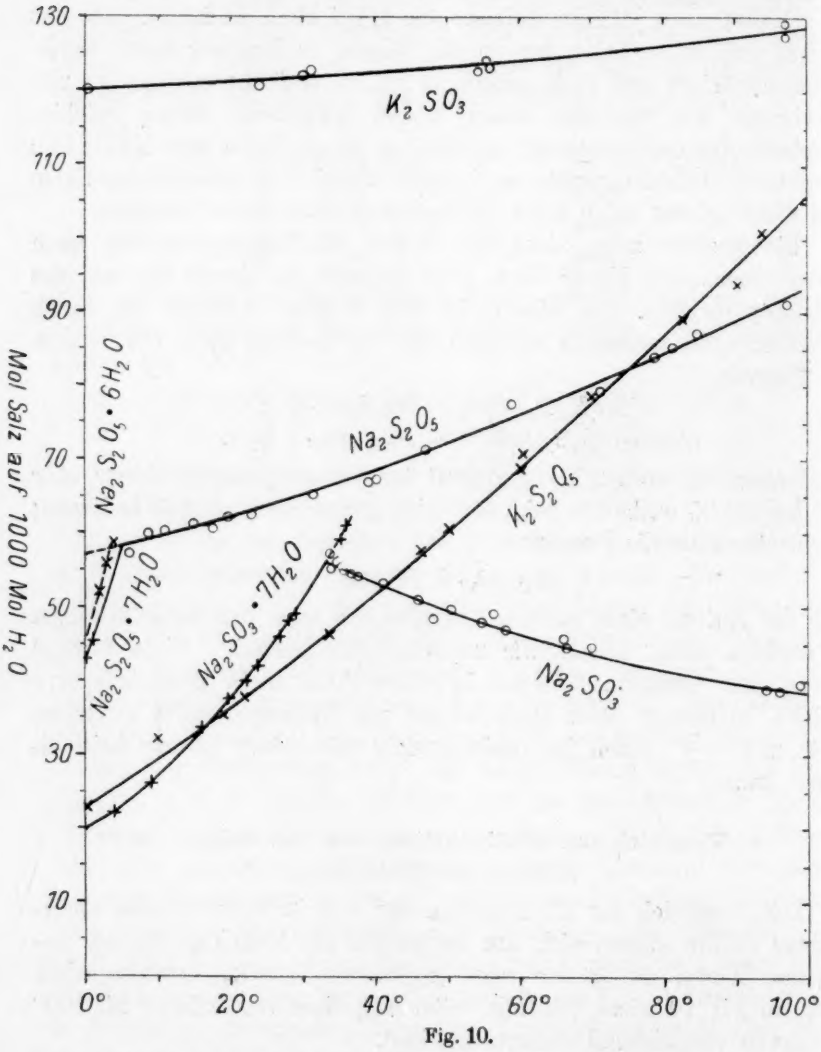


Fig. 10.

sulfits und das Kaliumpyrosulfit sind daher die Formen, die für normale Sulfite und saure Sulfite vornehmlich in den chemischen Fabriken hergestellt und in den Handel gebracht werden.

Da jenes viel schwerer löslich ist als das entsprechende Pyrosulfit, dieses als das normale Sulfit, so sind auch die Bedingungen, unter denen sie auftreten, durchaus nicht allzu eng an die Innehaltung der nach ihren Formeln erforderlichen Sättigungsgrade der Lösung geknüpft. Das Kaliumpyrosulfit scheidet sich auch aus Lösungen ab, deren Sättigung noch beträchtlich unter dem Verhältnis $2SO_2 : K_2O$ liegt; selbst aus einer Lösung, die etwa 1·2 SO_2 auf 1 K_2O enthielt, kristallisierte es bei Zimmertemperatur aus. Umgekehrt erhält man, da das Natriumpyrosulfit weit löslicher ist als das Hydrat des normalen Sulfits, das letztere auch aus Lösungen, in denen das Verhältnis $SO_2 : Na_2O$ erheblich grösser ist als 1 : 1. Selbst als Lösungen mit 1·60 SO_2 : 1 Na_2O und 1·67 SO_2 : 1 Na_2O (1 Na_2SO_3, $1^1/_2$ bzw. 2 $Na_2S_2O_5$) bei Zimmertemperatur im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure eingedunstet wurden, kristallisierte $Na_2SO_3 \cdot 7\ H_2O$ völlig analysenrein in reichlicher Menge aus. Auch aus Lösungen, die mehr als 1 Na_2O auf 1 SO_2 enthalten, kristallisiert $Na_2SO_3 \cdot 7\ H_2O$ völlig rein aus. Dem widerspricht es nicht, wenn C. Schultz-Sellack[1]) angibt, dass dieses Hydrat durch freies Alkali entwässert wird. Denn dies ist erst dann möglich, wenn die Alkalilösung so konzentriert ist, dass ihr Wasserdampfdruck kleiner wird, als der des Hydrats. In Natronlauge von mehr als 30% $NaOH$ ist dies der Fall. In der Tat wird beim Eingiessen von etwas Natriumbisulfitlösung in 40%ige Natronlauge das in dieser sehr schwer lösliche Sulfit wasserfrei abgeschieden, — allerdings als äusserst feiner Niederschlag, der schwer zu trocknen ist, — und die Kristalle des Hydrats beginnen in starker Alkalilauge sofort zu verwittern.

Unter der Bezeichnung Natriumbisulfit sind Produkte schwankender Zusammensetzung im Handel. In diesen kann nur Natriumpyrosulfit die Rolle des vermeintlichen Bisulfits spielen. Dessen Löslichkeitskurve aber ist mit sinkender Temperatur so wenig geneigt, und seine Hydrate, die sich in dieser Hinsicht weit günstiger verhalten, bestehen erst bei so niederer Temperatur, dass für die Gewinnung des Natriumpyrosulfits in grösserem Massstabe nur das Eindampfen seiner Lösung übrig bleibt. Dabei aber verlieren diese, wie oben dargetan, einen gewissen Teil ihres SO_2-Gehalts, wenn man dieses Verdampfen nicht im SO_2-Strome durchführt; das Verhältnis $SO_2 : Na_2O$ geht dabei, wie erwähnt, von 2 auf etwa 1·8 herab, dem ein Verhältnis von 0·2 Na_2SO_3 auf 0·8 $Na_2S_2O_5$ entspricht. Wird dabei das Eindampfen nur bis zur beginnenden Salzabscheidung getrieben, so krystalli-

[1]) Loc. cit.

siert beim Erkalten, wie es auch nach der Lage der Löslichkeitskurven zu erwarten ist, nur das Pyrosulfit aus. Die Ausbeute daran ist aber, entsprechend der geringen Neigung der Löslichkeitskurve, nur gering. Dampft man, um sie zu steigern, erheblich weiter ein, so muss sich bald neben dem Pyrosulfit auch das normale Sulfit abscheiden. Solche Gemenge bilden wohl im wesentlichen das „Bisulfit" des Handels, sofern es auf dem erwähnten Wege oder einem ähnlichen dargestellt ist. In der Tat zeigte ein nachweislich auf solche Weise gewonnenes Präparat, nach Abzug seines Gehalts an Na_2SO_4, für das Verhältnis $SO_2 : Na_2O$ einen kleineren Wert als 2, und enthielt keine nachweisbare Menge an Wasser. Letzteres braucht natürlich nicht immer der Fall zu sein; sobald in der erkaltenden Lösung dem Na_2SO_3 die Möglichkeit der Wasseraufnahme gegeben ist, können solche Präparate auch Wasser in Gestalt von $Na_2SO_3 \cdot 7\ H_2O$ (neben $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$) enthalten; daraus darf man aber nicht auf einen Gehalt an wirklichem Bisulfit schliessen.

Um möglichst hochwertige Produkte in den Handel zu bringen, wie sie für Bleichzwecke und andere Bisulfitreaktionen erwünscht sind, sollte man bestrebt sein, durch Eindampfen der Bisulfitlösungen im SO_2-Strom tunlichst reines Natriumpyrosulfit herzustellen. Zur vollen Beurteilung dieses Eindampfvorganges bedarf es freilich noch der Feststellung des SO_2-Druckes der Pyrosulfitlösungen für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen. Diese wird auch zu lehren haben, bis zu welcher Temperatur der SO_2-Druck von Pyrosulfitlösungen noch klein genug ist, dass man z. B. mit den Abgasen des Schwefelsäurekontaktverfahrens oder mit verdünnten Röstgasen zu Sulfitlösungen der Sättigungsstufe $M_2O \cdot 2\ SO_2$ gelangen kann; erst sie wird vollen Aufschluss geben können über die Existenzbereiche der sauren Sulfite solcher Kationen, welche durch Schwerlöslichkeit der SO_3''-Salze das Gleichgewicht

$$S_2O_5'' \rightleftarrows SO_3'' + SO_2 \text{ (s. u.)}$$

stark rechtsseitig zu verschieben vermögen.

Durch Abdampfen muss auch das wasserfreie Na_2SO_3 hergestellt werden. Geschieht dies nahe bei 100°, so erhält man, wie oben dargetan, das Salz in wohlausgebildeten Kriställchen. Ihre grosse Luftbeständigkeit unterscheidet sie vorteihaft von ihrem Heptahydrate, mit dessen leichter Verwitterbarkeit seine Oxydierbarkeit an der Luft Hand in Hand geht. Es fragt sich, ob die Vorteile, die das wasserfreie Salz durch seine Beständigkeit und dadurch bietet, dass es keinen Fremdstoff als Ballast enthält, den Aufwand an Verdampfungswärme bei seiner Herstellung wettmachen können.

Wesentlich schwieriger wäre die Darstellung des besonders leicht löslichen Kaliumsulfits, zumal es nur aus einer genau dem Sättigungsverhältnis $K_2O : SO_2 = 1 : 1$ entsprechenden Lösung rein und luftbeständig zu gewinnen ist. Für die Benutzung der normalen Alkalisulfite gibt man daher mit Recht seit lange dem Natriumsulfit den Vorzug.

Schliesslich seien die im Vorstehenden schon mehrfach erwähnten Lösungswärmen der untersuchten Salze, wie sie von Berthelot, de Forcrand und Hartog bei + 10 bis 12° bestimmt wurden, zusammengestellt:

$Na_2SO_3 \cdot 7\ H_2O$	— 11200 cal.
$Na_2S_2O_5$	— 5200 „
K_2SO_3	— 1750 „
$K_2S_2O_5$	— 11240 „
$K_2S_2O_5 \cdot {}^2/_3\ H_2O$	— 11360 „

Sie sind, wie es die Theorie verlangt, umso stärker negativ, je steiler die Löslichkeitskurven ansteigen. Besonders stark endotherm ist der Lösungsvorgang für die Hydrate $Na_2S_2O_5 \cdot 6\ H_2O$ und $Na_2S_2O_5 \cdot 7\ H_2O$; der genaue Wert wurde noch nicht bestimmt.

C. Der Zustand der Sulfite in der wässerigen Lösung.

Die Tatsache. dass aus Alkalisulfitlösungen vom Sättigungsgrade $M_2O \cdot 2\ SO_2$ die eigentlichen Bisulfite $MHSO_3$ von Natrium und Kalium nicht kristallisieren, sondern an ihrer Stelle die Pyrosulfite $M_2S_2O_5$ sich ausscheiden, macht eine Untersuchung notwendig über den Zustand in solchen Lösungen, aus denen die Pyrosulfite auskristallisieren.

Wässerige Lösungen von Schwefeldioxyd ergeben Gefrierpunktserniedrigungen, die grösser sind als der ihnen zugeführten Zahl von SO_2-Molekeln entspricht[1]). Da zugleich ihr Leitvermögen[1]) zeigt, dass zumal in den stärkeren, 1- bis 2-molaren Lösungen die Ionenkonzentration verhältnismässig gering ist, so können Zusammenlagerungen von SO_2-Molekeln, etwa zu $H_2S_2O_5$, nicht in nennenswertem Umfange in ihnen vorliegen. Der Zustand in wässerigen Lösungen von SO_2 darf durch die Gleichgewichte

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_3', \qquad (1)$$

zu denen bei hoher Verdünnung noch

$$HSO_3' \rightleftarrows H^{\cdot} + SO_3'' \qquad (2)$$

hinzukommt, als dargestellt angesehen werden.

[1]) W. Kerp und K. Baur, Arb. aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt **26**, 299 (1907).

Für die Alkalisalze der schwefligen Säure lehren die an ihren verdünnten Lösungen ausgeführten Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen[1]), dass die normalen Sulfite, wie zu erwarten, sich durchaus als ternäre Elektrolyte verhalten, ihre Ionen also der Gleichung[2])

$$(M^{\cdot})_2SO_3'' \rightleftarrows 2\,M^{\cdot} + SO_3'' \qquad (3)$$

entsprechen. Für die Lösungen der sauren Sulfite ergaben die gleichen Untersuchungen, dass sie sich in Konzentrationen oberhalb von etwa 0·01 mol. durchaus so verhalten wie Lösungen binärer Elektrolyte, in ihnen also das Gleichgewicht

$$(M^{\cdot})HSO_3' \rightleftarrows M^{\cdot} + HSO_3' \qquad (4)$$

anzunehmen ist, und dass erst bei niederen Konzentrationen durch Zerfall der HSO_3' nach (2) sie fortschreitend in ternäre Elektrolyte übergehen. Die Übereinstimmung der Werte, die für die Gleichgewichtskonstante für (2) an Lösungen der freien schwefligen Säure und an solchen des Natriumbisulfits sich ergab, bietet eine willkommene Sicherung dieser Ergebnisse.

Eine weitere Stütze finden diese in den Untersuchungen des ultravioletten Absorptionsspektrums[3]), welches für die Lösungen der freien Säure und der Bisulfite weitgehende Übereinstimmung zeigte, für die normalen Sulfite aber eine ganz andere Verteilung der Lichtabsorption ergab als für die sauren Sulfite und die freie Säure. Da diese nur das Ion HSO_3' gemeinsam haben können, jene aber durch das Ion SO_3'' von ihnen verschieden sind, muss auch dieser Befund dahin gewertet werden, dass für Bisulfitlösungen das Ion HSO_3' das massgebende und mindestens durchaus vorherrschende Anion ist[4]).

---

[1]) Vgl. hierüber besonders die sehr sorgfältigen und eingehenden Untersuchungen von K. Jellinek, Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 257 (1911), wo auch die frühere Literatur zu finden ist.

[2]) Die Formulierung $(M^{\cdot})_2SO_3''$ soll die im Kristallgitterverbande bzw. in der Lösung elektrostatisch aneinander festgehaltenen Ionen bezeichnen, die Zeichen $M^{\cdot}$ und SO_3'' beziehen sich auf die freien Ionen; mit Gleichgewichtsgleichungen wie (3) und (4) sollen also Gleichgewichte bezeichnet werden, die wesentlich elektrostatischer Natur sind.

[3]) K. Schäfer, Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 181 (1915); Zeitschr. f. anorg. Chemie **104**, 212 (1918).

[4]) K. Schäfer deutet seinen Befund anders. Da das kurzwellige Absorptionsspektrum wässeriger SO_2-Lösungen mit dem der gasförmigen SO_2 in seinem Hauptgepräge übereinstimmt, führt es Schäfer im wesentlichen auf hydratisiertes SO_2 ($SO_2 \ldots H_2O$) zurück, und glaubt darum die weitgehende Übereinstimmung zwischen der Lichtabsorption von verdünnten SO_2- und Bisulfitlösungen dahin deuten zu sollen, dass auch in letzteren die Gleichgewichte $2\,HSO_3' \rightleftarrows SO_3'' + H_2SO_3$; $H_2SO_3 \rightleftarrows SO_2 \ldots H_2O$ beträcht-

Danach wäre für das Anion S_2O_5'' in Bisulfitlösungen in der bisherigen Literatur wenig Anhalt zu finden[1]). Die Frage nach der Umwandlung von HSO_3' in S_2O_5'' hat zwar Berthelot erörtert[2]). Er fand für die Umsetzung einer frisch bereiteten Kaliumbisulfitlösung mit Kalilauge zum normalen Sulfit für 1 Grammäquivalent KOH die Wärmetönung + 15200 cal.; wurde aber die Bisulfitlösung zuvor im geschlossenen Gefässe auf 100° erhitzt, oder die Lösung des kristallisierten Salzes $K_2S_2O_5$ mit Ammoniak behandelt, so fand er für den gleichen Vorgang nur + 12900 cal. Er schliesst daraus, dass in Bisulfitlösungen eine Umwandlung

$$2\,HSO_3' \rightleftarrows S_2O_5'' + H_2O \qquad (5)$$

langsam vor sich gehe. De Forcrand[3]) hat das Gleiche für eine Natriumpyrosulfitlösung untersucht, aber innerhalb der Fehlergrenzen keine Änderung der Wärmetönung gefunden. Daher braucht dem Berthelotschen Ergebnis wohl kein Gewicht beigelegt zu werden.

Andererseits beobachtete K. Schäfer an einer verdünnten 0·04 mol. Kaliumpyrosulfitlösung eine durch Tageslicht beschleunigte, im Dunkeln nur sehr träge, zeitliche Änderung der ultravioletten Lichtabsorption, die er in gleicher Art auch feststellte, wenn er verdünnte Na_2SO_3-Lösung mit der zur Bildung von $NaHSO_3$ erforderlichen Menge von Schwefelsäure versetzte, und die, gleich der letzteren, dabei schliesslich zu demjenigen zeitlich unveränderlichen Absorptionsspektrum führte, welches eine aus $H_2SO_3 + NaOH$ hergestellte verdünnte Bisulfitlösung zeigt. Wenn er dabei als Ursache dieser zeitlichen Änderung auch die Hydratation $S_2O_5'' + H_2O \rightarrow 2\,HSO_3'$ nicht für ganz ausgeschlossen hält, so gibt er doch einer Deutung den Vorzug, die durch die Formulierung

$$2\,HSO_3' \rightleftarrows SO_3'' + H_2SO_3; \quad H_2SO_3 \rightleftarrows SO_2 \ldots H_2O$$

ausgedrückt wird[4]), die also voraussetzt, dass in wässerige Lösung tretendes S_2O_5'' sofort in HSO_3' übergeht.

---

lich rechtsseitig liegen. Da aber hiermit das kryoskopische Verhalten und das Leitvermögen der Bisulfitlösungen kaum in Einklang zu bringen sind, und da auch wohl die Möglichkeit besteht, dass SO_2-Gas und gelöstes HSO_3' ähnliche Lichtabsorption haben, so ist wohl die oben ausgesprochene Auffassung auch zulässig.

[1]) Eine Messungsreihe von P. Walden (Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 547 [1887]) zeigt einen ganz ungewöhnlichen Gang des Leitvermögens einer Natriumpyrosulfitlösung; Walden bemerkt dazu, dass das Salz in wässeriger Lösung unbeständig sei.

[2]) Ann. de Chim. et de Phys. [6] **1**, 81 (1884).

[3]) A. a. O.

[4]) Vgl. die Fussnote 4 auf der vorigen Seite.

Die Frage, wie weit S_2O_5'' in wässeriger Lösung besteht, war hiernach noch völlig offen. Die Antwort hierauf war am ehesten aus der Untersuchung solcher Lösungen zu erwarten, aus denen die Pyrosulfite kristallisieren, also den gesättigten oder annähernd gesättigten. Der Molekularzustand in solchen ist aber, wie man weiss, so verwickelt, dass die üblichen Verfahren zu seiner Bestimmung hier versagen. Aber die Erfahrung hat gelehrt, dass das Mass, in welchem stärkere Lösungen von Salzen von den Grenzgesetzen abweichen, für die einzelnen Typen der Salze ein ähnliches ist, insbesondere von der Zahl der im Salz vereinigten Ionen, also von deren Wertigkeit beeinflusst wird. Da es sich hier um die Frage handelte, ob S_2O_5'' oder HSO_3' bzw. $(M')_2S_2O_5''$ oder $2\,(M')HSO_3'$, also ein ternärer oder ein binärer Elektrolyt mit zweiwertigem oder einwertigem Anion, vorliegt, so war zu erwarten, dass durch Vergleich mit den Lösungen ähnlicher Salze dieser beiden Typen eine Entscheidung darüber sich würde erreichen lassen, welchem Salztyp das Verhalten aus Pyrosulfiten hergestellter Lösungen entspricht.

Von den verschiedenen möglichen Wegen, die über den Zustand in Salzlösungen Aufschluss geben können, sind die auf ihr osmotisches Verhalten begründeten Messungen immer noch verhältnismässig am einfachsten zu deuten. Wir haben deshalb die Gefrierpunktserniedrigungen von Pyrosulfitlösungen bis zu ihrem kryohydratischen Punkte verfolgt. Als zum Vergleich geeignete ternäre Elektrolyte erschienen uns die normalen Sulfite, für die an Natriumsulfit schon kryoskopische Untersuchungen von K. Barth[1]) und von H. Hartley und. W. H. Barrett[2]) vorlagen. Da diese aber nicht gut übereinstimmen, war eine Wiederholung dieser Messungen nicht überflüssig. Diese Untersuchungen lieferten auch die Eiskurven, die für die Vervollständigung der Löslichkeitsdiagramme der oben untersuchten Salze erwünscht waren und in diesen mit eingetragen sind. Für den Typus $MHSO_3$ fehlte es in der Literatur an geeignetem Vergleichsmaterial, da Salze wie KCl, KNO_3 und ähnliche, da sie keine sauren Salze sind, nicht streng genug analog erschienen. Daher wurde eine besondere Versuchsreihe am Kaliumbikarbonat vorgenommen, das dieser Analogie am besten zu entsprechen schien; das dafür benutzte Präparat enthielt nach der Analyse 99·5% $KHCO_3$.

Die Gefrierpunktsmessungen wurden im Beckmanschen Apparat nach der für ihre zuverlässige Durchführung und Auswertung üblichen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 176 (1892).

[2]) A. a. O.

Arbeitsweise[1]) durchgeführt. Um die Lösungen dabei vor Luftzutritt zu schützen, wurde der Rührer durch einen Quecksilberverschluss abgedichtet, und durch den das Gefriergefäss verschliessenden Gummistopfen ausser dem Beckmannschen Thermometer (das für die niedrigsten Temperaturen durch ein Toluolthermometer ersetzt wurde) und dem Rührer ein Zu- und ein Ableitungsrohr für gut gereinigten Wasserstoff geführt, und zwar so, dass auch das erstere immer über der Lösung mündete; durch diese Massnahme sowie dadurch, dass der Wasserstoff während der Messung nicht durch den Apparat strömte, sondern dieser nur unter einem mässigen Wasserstoffdruck verblieb, wurden auch Änderungen der Lösung durch Fortführung von SO_2 verhindert. Das zu untersuchende Salz wurde entweder in fester Form oder in Gestalt einer konzentrierten Lösung aus einer Wägepipette durch das durch eine fünfte Bohrung des Gummistopfens geführte Proberohr eingetragen. Dass für grösste Reinheit der benutzten Präparate gesorgt war, auch für das gleiche Salz Proben verschiedener Darstellungsweise angewandt wurden, ist wohl ebenso selbstverständlich, wie dass die Konzentration der im Apparat befindlichen Lösung vor und nach einer Messungsreihe analytisch kontrolliert wurde. Da es bei diesen Messungen auf die Konstanz der gesamten gelösten Menge in erster Linie ankam, kleine Oxydationsbeträge am Ergebnis verhältnismässig wenig änderten, so wurde hier zur Kontrolle vor allem auf die Bestimmung des M_2O Wert gelegt; die SO_2-Bestimmung diente hier nur zur Ergänzung.

Zur Erzeugung der Temperaturen von 0° bis — 15° wurden Eis-Kochsalzmischungen verschiedener Zusammensetzung benutzt, für tiefere Temperaturen Gemische von Aceton mit fester Kohlensäure. Nachdem die ungefähre Lage des gesuchten Gefrierpunktes ermittelt war, wurde für die genaue Bestimmung eine Unterkühlung von höchstens 0·2° benutzt und die wahre Gefriertemperatur durch Extrapolation des nach der Impfung mit Eis eintretenden Temperaturganges auf den Augenblick der Impfung ermittelt. Die hierbei erreichten Ergebnisse erwiesen sich als auf etwa 0·5% reproduzierbar. Die Lösungen der Pyrosulfite wurden auch auf etwa eintretende zeitliche Änderungen des Molekularzustandes, die an einem zeitlichen Gang der Gefrierpunktserniedrigung etwa hervorträten, untersucht; doch zeigte sich selbst nach 72 Stunden gegenüber der frischen Lösung hierin niemals eine merkliche Änderung. Dabei war es für das Kaliumpyrosulfit gleich-

[1]) Ostwald-Luther, Physiko-chem. Messungen, 3. Aufl., S. 278 ff.

gültig, ob das wasserfreie Salz oder das Hydrat gelöst wurden. Die Ergebnisse dürften daher überall Gleichgewichtszuständen entsprechen.

Sie sind in den Tabellen 9 bis 11 zusammengestellt. Zur Auswertung der Messungen wurde der van't Hoffsche Faktor i berechnet, also eine Zahl, die angibt, dass sich das gelöste Salz in der Lösung osmotisch so verhält, als ob auf ein Formelgewicht von ihm i freie Molekeln bzw. Ionen den osmotischen Druck der Lösung ausübten. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers für 1 Mol in 1000 g H_2O wurde zu 1·86 angenommen.

Tabelle 9.

Gefrierpunkte der Lösungen der Pyrosulfite.

g Salz in 100 g Lösung	g Salz in 100 g H_2O	Gramm-Formelgewichte in 1000 g H_2O für $M_2S_2O_5 = n$	für $MHSO_3 = n_1$	Gefrierpunkt in ° C. $= \Delta$	$i = \frac{\Delta}{1{\cdot}86\,n}$	$i_1 = \frac{\Delta}{1{\cdot}86\,n_1}$
Natriumpyrosulfit; $Na_2S_2O_5$ gelöst.						
1·435	1·455	0·0766	0·153	— 0·56	3·96	1·98
3·275	3·38	0·1775	0·355	— 1·18	3·57	1·78
6·40	6·84	0·360	0·720	— 2·28	3·40	1·70
9·00	9·87	0·520	1·040	— 3·19	3·30	1·65
3·75	3·90	0·205	0·410	— 1·35	3·54	1·77
8·00	8·71	0·458	0·916	— 2·82	3·31	1·65
14·64	17·17	0·903	1·807	— 5·24	3·12	1·56
18·50	20·70	1·194	2·391	— 6·81	3·06	1·53
20·92	26·43	1·392	2·792	— 7·84	3·03	1·52
24·73	32·80	1·727	3·460	— 9·7	3·02	1·51
Kaliumpyrosulfit; $K_2S_2O_5$ gelöst.						
3·73	3·875	0·174	0·348	— 1·07	3·42	1·71
6·75	7·250	0·326	0·652	— 1·93	3·18	1·59
13·15	15·24	0·681	1·362	— 3·73	2·94	1·47
17·19	20·82	0·937	1·876	— 4·87	2·80	1·40
19·47	24·18	1·091	2·184	— 5·63	2·77	1·38
6·95	7·39	0·333	0·666	— 1·94	3·14	1·57
10·50	11·70	0·526	1·052	— 2·95	3·00	1·50
13·90	16·15	0·726	1·453	— 3·93	2·91	1·45
$K_2S_2O_5 \cdot {}^2/_3\,H_2O$ gelöst.						
4·64	4·87	0·219	0·438	— 1·34	3·29	1·64
8·41	9·17	0·413	0·826	— 2·39	3·11	1·55
12·32	14·04	0·632	1·265	— 3·48	2·93	1·46
19·20	23·75	1·07	2·142	— 5·50	2·76	1·38

Tabelle 10.

Gefrierpunkte der Lösungen von Kaliumbikarbonat.

g Salz in 100 g Lösung	g Salz in 100 g H_2O	Gramm-Formelgewicht $KHCO_3$ in 1000 g H_2O $= n$	Gefrierpunkt in ° C. $= \Delta$	$i = \frac{\Delta}{1{\cdot}86\, n}$
2·54	2·61	0·261	— 0·835	1·72
5·47	5·79	0·578	— 1·77	1·65
9·98	11·08	1·107	— 3·21	1·56
12·60	14·42	1·441	— 3·99	1·50
16·95	20·41	2·040	— 5·43	1·43
2·17	2·22	0·222	— 0·70	1·70
3·56	3·63	0·363	— 1·14	1·69
4·81	5·09	0·509	— 1·58	1·67
5·77	7·28	0·727	— 2·16	1·60
11·80	13·40	1·339	— 3·78	1·52
16·57	19·87	1·985	— 5·34	1·45

Tabelle 11.

Gefrierpunkte der Lösungen der normalen Sulfite.

g Salz in 100 g Lösung	g Salz in 100 g H_2O	Gramm-Formelgewicht M_2SO_3 in 1000 g H_2O $= n$	Gefrierpunkt in ° C. $= \Delta$	$i = \frac{\Delta}{1{\cdot}86\, n}$
		Natriumsulfit.		
1·865	1·905	0·151	— 0·667	2·38
3·73	3·88	0·308	— 1·27	2·22
6·69	7·17	0·569	— 2·23	2·11
6·91	7·43	0·590	— 2·31	2·10
8·12	8·84	0·701	— 2·70	2·07
9·68	10·73	0·851	— 3·20	2·02
10·80	12·12	0·960	— 3·48	1·95
3·87	4·04	0·321	— 1·29	2·16
6·80	7·30	0·579	— 2·24	2·08
10·67	11·95	0·946	— 3·44	1·96
		Kaliumsulfit.		
5·78	6·09	0·386	— 1·69	2·35
9·20	10·15	0·642	— 2·71	2·27
13·37	15·45	0·978	— 4·10	2·25
16·47	19·73	1·248	— 5·27	2·27
17·57	21·32	1·348	— 5·74	2·29
19·51	24·22	1·532	— 6·59	2·28
20·02	24·78	1·567	— 6·84	2·34
26·70	36·40	2·301	— 10·88	2·54
30·6	44·0	2·785	— 14·06	2·70
44·0	79·4	5·03	— 31·0	3·31
50·8	103·2	6·53	— 45·0	3·70

Die hier gefundenen Werte stimmen für Na_2SO_3 mit den Messungen von Hartley und Barrett[1]) gut überein; beide Reihen weichen von den Ergebnissen von Barth[2]) erheblich ab, dessen Beobachtungen auch für K_2SO_3 sich mit den unsrigen nicht gut decken, also überhaupt wohl nicht ganz genau sind.

In Fig. 11 ist die Beziehung von i zur Konzentration der Lösungen graphisch dargestellt. In ihr sind die von uns ermittelten Kurven noch

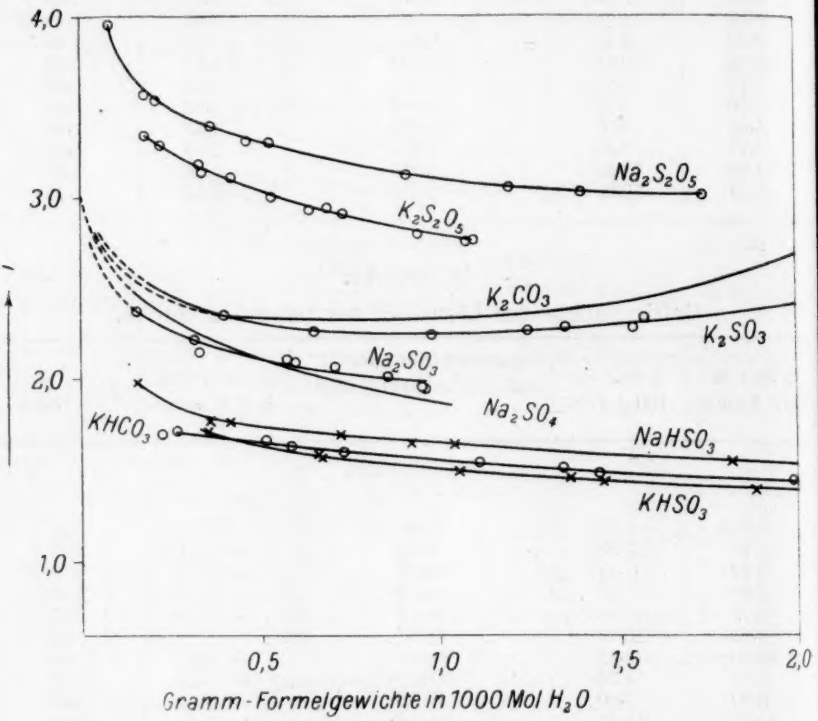


Fig. 11.

durch solche für K_2CO_3 und Na_2SO_4 ergänzt, welche nach den wenigen hierüber aus der Literatur zu entnehmenden Angaben[3]) gezeichnet wurden, und wohl für den hier beabsichtigten Vergleich in ihrer Lage

[1]) A. a. O.

[2]) A. a. O.

[3]) Landolt-Börnstein, Tabellen, 3. Aufl., 1912. Es wäre erwünscht, wenn für solche Vergleiche von Salztypen mehr und systematischer durchgearbeitetes Beobachtungsmaterial zur Verfügung stände; die Anionen der verschiedenen Isopolysäuren danach zu untersuchen, wäre lohnend.

genügend gesichert sind. Man erkennt, dass das kryoskopische Verhalten von K_2SO_3 und Na_2SO_3 i-Werte liefert, die den für ternäre Salze zu erwartenden entsprechen und in ihrer Konzentrationsabhängigkeit mit den beiden anderen zum Vergleich herangezogenen ternären Alkalisalzen gut im Einklange stehen. Auch andere ähnliche Salze, wie Na_2CO_3, K_2SO_4 $(NH_4)_2SO_4$ geben annähernd gleiche Kurven, wie Na_2SO_4, sind aber mit Rücksicht auf die Deutlichkeit der Zeichnung in diese nicht aufgenommen.

Weit ab von diesen liegen aber die Kurven der Pyrosulfite, wenn man die den Formeln $K_2S_2O_5$ und $Na_2S_2O_5$ entsprechenden Mengen zur Berechnung der i-Werte benutzt. Diese Salze verhalten sich also in wässeriger Lösung nicht wie ternäre Elektrolyte. Dagegen liegen ihre i-Werte ganz nahe denen von $KHCO_3$, übrigens auch denen von KCl oder KNO_3, wenn man sie auf die Formelgewichte $KHSO_3$ und $NaHSO_3$ bezieht. Dies zeigt, dass die sauren Sulfite in wässeriger Lösung im wesentlichen als binäre Elektrolyte vorhanden sind, d. h. dass in ihren Lösungen das Gleichgewicht

$$(SO_3 .. SO_2)'' + H_2O \rightleftarrows 2\, SO_2 . OH' \qquad (6)$$

weitgehend nach rechts verschoben ist, die Pyrosulfite in ihren wässerigen Lösungen also in der Hauptsache als wahre Bisulfite $MHSO_3$ enthalten sind. Wenn trotzdem aus solchen Pyrosulfite kristallisieren, so kann das nur darin seinen Grund haben, dass die Pyrosulfite viel schwerer löslich sind als die Bisulfite, S_2O_5'' sich viel leichter in Kristallgitter einlagert als HSO_3', bei der Kristallisation also das Gleichgewicht (6) durch Ausscheidung von S_2O_5'' dauernd zugunsten dieser Ionen verschoben wird. Nur beim Kaliumsalz erreicht bei niederer Temperatur auch HSO_3' die Sättigungsgrenze und scheidet sich mit S_2O_5'' in Gestalt des Doppelsalzes $K_2S_2O_5 . 4\, KHSO_3$ aus der Lösung ab. Bei grosser Verdünnung überschreitet für $NaHSO_3$, wie die Kurve zeigt, der i-Wert den Betrag 2, indem jetzt, wie bekannt, das Gleichgewicht (2) merklich wird und durch Spaltung von HSO_3' die Ionenzahl vermehrt.

D. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.

1. Durch sorgfältige Ermittelung der zur Reindarstellung und zur Trocknung der Natrium- und der Kaliumsalze der schwefligen Säure erforderlichen Bedingungen wurde die Existenz folgender Salze sichergestellt:

$$Na_2SO_3;\quad Na_2SO_3 . 7\, H_2O.$$

$$Na_2S_2O_5;\quad Na_2S_2O_5 . 6\, H_2O;\quad Na_2S_2O_5 . 7\, H_2O.$$

$$K_2SO_3.$$

$$K_2S_2O_5;\quad K_2S_2O_5 . 4\, KHSO_3.$$

2. Von diesen sind Na_2SO_3, K_2SO_3, $Na_2S_2O_5$, $K_2S_2O_5$, $K_2S_2O_5 . 4\,KHSO_3$ an trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur recht beständig, insbesondere geben die Pyrosulfite $Na_2S_2O_5$, $K_2S_2O_5$ und $K_2S_2O_5 . 4\,KHSO_3$ trocken kein SO_2 ab; keines der Salze, auch nicht K_2SO_3 ist in reinem Zustande zerfliesslich.

3. Viele in der Literatur über die Sulfite vorliegende Angaben konnten nicht bestätigt, vielmehr vielfach als irrtümlich nachgewiesen werden. Es wurde gezeigt, dass die in der Literatur verzeichneten Hydrate von K_2SO_3 sowie das Hydrat $Na_2SO_3 . 10\,H_2O$ nicht existieren, letzteres auch nicht als Mischkristalle mit $Na_2CO_3 . 10\,H_2O$, und dass keinerlei Anhalt für die Existenz der Bisulfite $NaHSO_3$ und $KHSO_3$ als kristallisierte Salze gefunden werden konnte.

4. Für alle oben angeführten Salze wurden die Löslichkeitskurven vom kryohydratischen Punkte bis zum Umwandlungspunkte bzw. bis nahe an den Siedepunkt der Lösungen ermittelt und auch hier irrtümliche Literaturangaben betreffs der Löslichkeit von Na_2SO_3 richtig gestellt.

5. In den Lösungen sind die Pyrosulfite $M_2S_2O_5$, wie aus ihrem kryoskopischen Verhalten hervorgeht, weitgehend zu Bisulfiten hydratisiert, mit diesen im Gleichgewicht $S_2O_5'' + H_2O \rightleftarrows 2\,HSO_3'$.

Dresden, 15. April 1924.

Das optische Streuvermögen photographisch entwickelter Silberschichten.

Von

J. Eggert und G. Archenhold.

(Aus dem Photochemischen Laboratorium der Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 5. 24.)

Einleitung.

Die Messung der Lichtstreuung in trüben Medien ist an verschiedenen Systemen und nach verschiedenen Methoden versucht worden. So beschäftigte sich eine Reihe von Autoren mit der Bestimmung der Sicht, die mit Hilfe eines von Wigand[1]) konstruierten Messgerätes ermittelt werden kann. Der Grundgedanke bei dieser Messung ist der, dass zu der jeweils vorhandenen atmosphärischen Trübung so lange eine veränderliche künstliche Trübung hinzugefügt wird, bis ein ins Auge gefasstes Ziel gerade eben nicht mehr erkennbar wird; die künstliche Trübung wird durch einen Satz von Filtergläsern mit abgestuftem Streuungsvermögen hervorgebracht.

Auf einem anderen Wege lässt sich die Streuung des Lichtes in der Atmosphäre nach Versuchen von Goldberg[2]) bestimmen. Beobachtet man in einem Medium, das optisch leer ist, so ist das Verhältnis der Helligkeit einer beliebigen Lichtquelle, z. B. des Himmels zu der des schwarzen Körpers unendlich gross. Je nach dem Streuungsvermögen der zwischen Photometer und Lichtquelle befindlichen

[1]) Physik. Zeitschr. **25**, 212 (1924); daselbst weitere Literatur.

[2]) Der Aufbau d. photogr. Bildes, Halle 1922, S. 19 ff.

Atmosphäre „hellt“ sich der schwarze Körper auf; das dadurch entstehende endliche Helligkeitsverhältnis (bzw. seinen Logarithmus) betrachtet Goldberg als Mass für die Sicht.

Eine Laboratoriumsmethode zur Messung streuender Schichten von geringer räumlicher Ausdehnung beschreibt endlich Scheffer[1]).

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, die Streuung des Lichtes in photographischen Schichten, insbesondere in entwickelten Silberschichten zu untersuchen. Die hierzu verwendeten Verfahren knüpfen an die eben beschriebenen bis zu einem gewissen Grade an, denn die grundlegenden Erscheinungen sind diese:

Betrachtet man ein beliebiges Objekt (z. B. ein Strichraster) durch eine streuende Silberschicht hindurch, so bemerkt man zweierlei:

1. Die Konturen des Objektes erleiden eine Verwaschung, die um so grösser ist, je stärker die Schicht streut.

2. Die Helligkeitsunterschiede zwischen den einzelnen Teilen des beobachteten Objektes werden ausgeglichen und zwar um so mehr, je stärker die Schicht streut.

Beide Effekte sind im folgenden untersucht worden; der zweite führt zu einer praktisch leicht anwendbaren Methode, die es gestattet, die Streuung verschiedener Schichten auf einfache Weise zahlenmässig miteinander zu vergleichen.

Methode I.

Die streuenden Schichten (je eine entwickelte Agfa-Spezial- und Diapositiv-Platte von der Schwärzung 1·0) werden vor ein von hinten diffus beleuchtetes Strichraster gestellt und dieses dreimal mit geeigneten Expositionszeiten auf eine Spezialplatte photographiert: das erste Mal ohne Zwischenschaltung einer Schicht, das zweite und dritte Mal unter Einschaltung der genannten Platten zwischen Kamera und Objekt und zwar 1 cm vor dem Strichraster. Von gleich lange entwickelten Aufnahmeplatten gleicher Dichte werden nunmehr Mikrophotogramme hergestellt und zwar an solchen Stellen, wo sich die Kontur eines Rasterstriches befindet. In der Vergrösserung erkennt man die mehr oder weniger ausgesprochene Verwaschenheit der Kontur an dem verschieden raschen Anstieg der Kornhäufung.

Er findet statt:

1. im Blindversuch (ohne Schicht): sehr rasch,
2. bei Einschaltung der Diapositivschicht: langsamer (Fig. 1),
3. bei Einschaltung der Spezialschicht: ganz allmählich (Fig. 2).

[1]) Zeitschr. f. Physik **10**, 207—208 (1922).

Die Kornhäufung wird darauf durch Auszählen der Silberkörner auf dem Mikrophotogramm in Zonen von geeigneter Breite ermittelt und als Funktion der Ausdehnung des Konturbildes graphisch dargestellt. In Fig. 3 sind als Abszissen gleiche Abmessungen der Mikrophotogramme und als Ordinaten die zugehörigen Kornzahlen pro Ober-

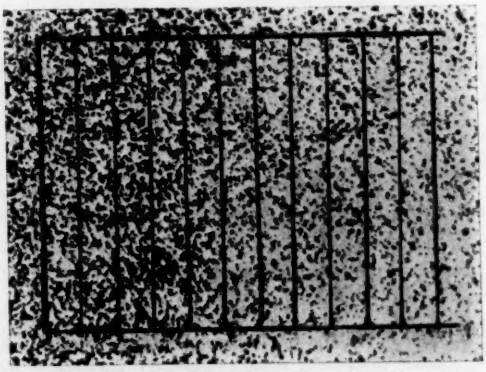


Fig. 1.

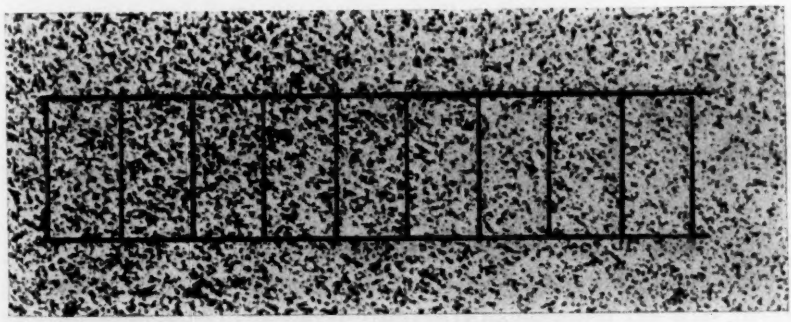


Fig. 2.

Mikrophotogramm einer Helldunkelgrenze bei verschiedener Konturschärfe; Fig. 1 wurde durch eine schwach streuende Diaposivschicht, Fig. 2 durch eine stark streuende Spezialschicht aufgenommen. Beide Schichten hatten die Schwärzung $s = 1{\cdot}00$.

flächeneinheit angegeben. Man erkennt in der Tat, dass der Rasterstrich im Blindversuch einen sehr starken Kornanstieg zeigt; bei Einschaltung der Diapositivschicht verläuft der Anstieg flacher; bei der Spezialschicht sehr allmählich. Als Mass für die Streuung der beiden Schichten würde sich hieraus der vergleichbar betrachtete Neigungswinkel der beiden letzten Häufungskurven ergeben, d. h. der Winkel,

den die Blindkurve mit der Diapositivkurve (17°) und mit der Spezialkurve (34° 30′) einschliesst. Diese Methode ähnelt im Prinzip der von Scheffer vorgeschlagenen, die jedoch mit parallelem Licht arbeiten und die Unschärfe der Kontur photometrisch bestimmen will. Da das

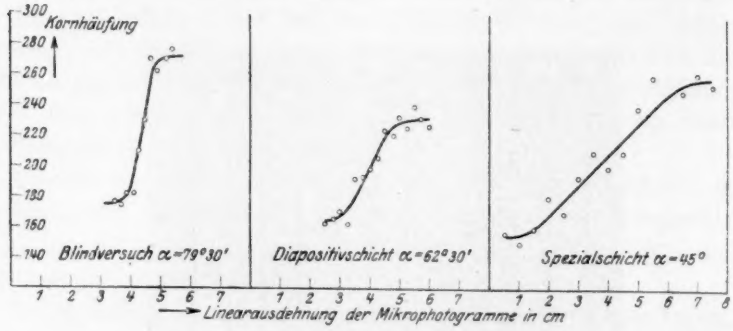


Fig. 3.

Kornhäufung (Ordinate) als Funktion der Bildausdehnung (Abszisse) bei verschiedener Konturschärfe. Die schwach streuende Diapositivschicht verwischt die scharfe Kontur des Blindversuches wenig, die stark streuende Spezialschicht beträchtlich.

Verfahren einerseits recht umständlich ist und andererseits für die Anwendung auf wenig verschiedene Schichten nicht exakt genug arbeitet (vgl. die ziemlich stark vom Mittel abweichenden Einzelbeobachtungen bei Spezial) wurde zur Untersuchung der zweiten Erscheinung übergegangen.

Methode II.

Versuchsanordnung.

Die zweite Methode beruht auf der Eigenschaft einer streuenden Schicht, dass der Helligkeitsunterschied zweier Lichtquellen, die man durch die Schicht betrachtet, geringer erscheint, als ohne die streuende Schicht. Die Abnahme dieses Helligkeitsunterschiedes wurde für verschiedene Schichten auf photographischem Wege untersucht. Als Lichtquelle dienten vier quadratische Felder, die diffuses Licht verschiedener Intensität ausstrahlten. Vor einer 100-kerzigen Nitralampe befand sich eine Milchglasscheibe und vor dieser ein Stück schwarzer Pappe, in dem vier quadratische Fenster von der Seitenlänge 1·5 cm im Abstande von 0·5 cm in einer Reihe angeordnet waren. Während das erste Fenster frei blieb, waren die übrigen durch verschieden stark geschwärzte Stücke von photographischen Platten abgedeckt, so dass

sich die Helligkeiten der einzelnen Felder wie 1 : 3·5 : 12·9 : 50·0 verhielten; die Logarithmen der Lichtintensitäten standen in dem Verhältnis 0·00 : 0·54 : 1·11 : 1·70. Während alles andere Licht abgeblendet war, wurden die vier Felder mit einem photographischen Apparat auf Agfa-Spezialplatten aufgenommen.

Der Schwärzungsgrad der Bilder auf der Platte wurde am Martens-Apparat bestimmt und danach eine Kurve gezeichnet, welche die Abhängigkeit der Schwärzung von dem Logarithmus der Helligkeiten darstellt (Fig. 4, Kurve I). Wenn man nun eine geschwärzte photographische Platte zwischen die leuchtenden Felder und das Ob-

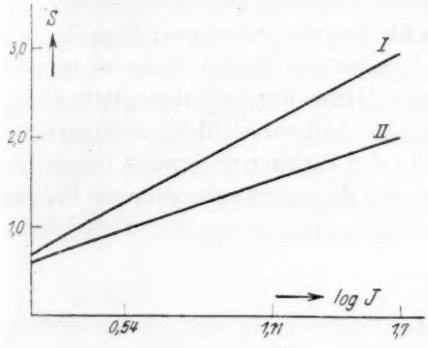


Fig. 4.
Intensitätsänderung einer Lichtquellenreihe bei eingeschalteter streuender Schicht.

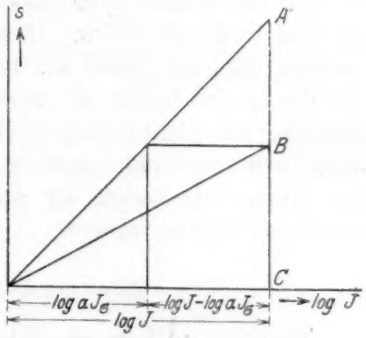


Fig. 5.
Ableitung eines Masses σ für das Streuungsvermögen dispergierender Schichten.

jektiv des Aufnahmeapparates einschaltet und soviel länger[1]) belichtet, bis das dunkelste Feld annähernd dieselbe Schwärzung erzeugt wie vorher, so verläuft die Kurve flacher (Fig. 4, Kurve II). Der Winkel zwischen den Kurven ist kennzeichnend für die Streuung der zwischengeschalteten Schicht und bleibt bei nicht zu grossen Änderungen der Expositionszeiten (so lange wir im „geraden" Teil der Schwärzungskurve verbleiben) erhalten. Man kann daher die Kurven parallel mit sich selbst verschieben, so dass sie von einem Ursprung ausgehen (Fig. 5)[2]). Da die Kurven stets mit grosser Annäherung gerade Linien sind, können sie für die Berechnung als solche angesehen werden.

[1]) Auf die Verlängerung der Expositionszeit kommen wir später zu sprechen. (Vgl. die Beziehung (3) auf S. 508.)

[2]) Bei beiden Geraden A und B von Fig. 5 sind der Deutlichkeit halber etwas steiler gezeichnet als die Geraden I und II von Fig. 4.

Mass der Streuung.

Als praktisches Mass für die Streuung wurde das Verhältnis $\sigma = \frac{AB}{AC}$ gewählt (Fig. 5). σ ist gleich Null, wenn die zwischengeschaltete Schicht gar nicht streut und kann mit wachsender Streuung bis zum Wert $\sigma = 1$ steigen. Auf die Bedeutung von σ und die Folgerungen aus dieser Definition kommen wir später zu sprechen.

Genauigkeit der Messungen.

Vollständig unabhängig von einander ausgeführte Bestimmungen von σ lieferten für dieselbe streuende Schicht gut übereinstimmende Werte. Der Fehler einer Messung überschritt selten zwei Einheiten der zweiten Dezimale von σ. Diese Genauigkeit konnte dadurch erreicht werden, dass die Felder auf die eine Hälfte der Aufnahmeplatte direkt, auf die andere Hälfte mit zwischengeschalteter Schicht aufgenommen wurden. Die nicht belichtete Hälfte der Platte war jeweils durch eine Schablone abgedeckt. Dadurch wurde der sonst sehr störende Einfluss von Verschiedenheiten der Aufnahmeplatten sowie der Entwicklung bedeutend herabgemindert.

Abhängigkeit der Streuung von der Stellung der streuenden Schicht.

Zunächst galt es zu untersuchen, wie stark ein und dieselbe Schicht streut, wenn sie an verschiedenen Stellen zwischen Lichtquelle und Kamera eingeschaltet wird. Es ergab sich, wie Tabelle 1 zeigt, dass die Streuung mit der Entfernung der Schicht von der Lichtquelle zunimmt.

Tabelle 1.

Abhängigkeit der Streuung σ von der Stellung der streuenden Schicht.

	Abstand von der Lichtquelle cm	Streuung σ
(Schicht an der Lichtquelle)	0	0·000
	1	0·010
	2	0·055
	4	0·090
	8	0·215
	16	0·370
(Schicht vor dem Objektiv)	32	0·460

Fig. 6 stellt das Ergebnis graphisch dar.

Man erkennt, dass die Streuung mit wachsender Entfernung der Schicht von der Lichtquelle zunächst proportional zunimmt; später nähert sie sich einem Grenzwert. Da der Effekt in diesem Gebiet am grössten ist, wurde für die folgenden Untersuchungen stets die Anordnung benutzt, wie sie der letzten Zeile von Tabelle 1 entspricht.

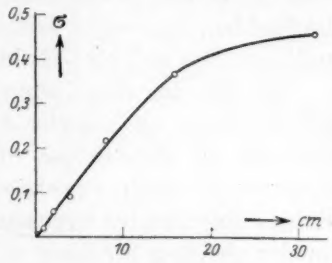


Fig. 6.
Abhängigkeit der Grösse σ von der Entfernung zwischen streuender Schicht und Lichtquelle.

Die Streuung verschieden geschwärzter Platten einer Emulsion.

Für photographisch unter gleichen Bedingungen entwickelte Silberschichten, die von ein und derselben Emulsion hergestellt sind, nimmt die Streuung mit der Schwärzung zu. Dabei ist sehr wesentlich, dass nur Schwärzungen verglichen werden, die unter den gleichen Bedingungen hergestellt sind. So ergab eine panchromatische Platte von der Schwärzung $s = 0{\cdot}60$, die stark belichtet, aber nur 1·5 Minuten entwickelt war,

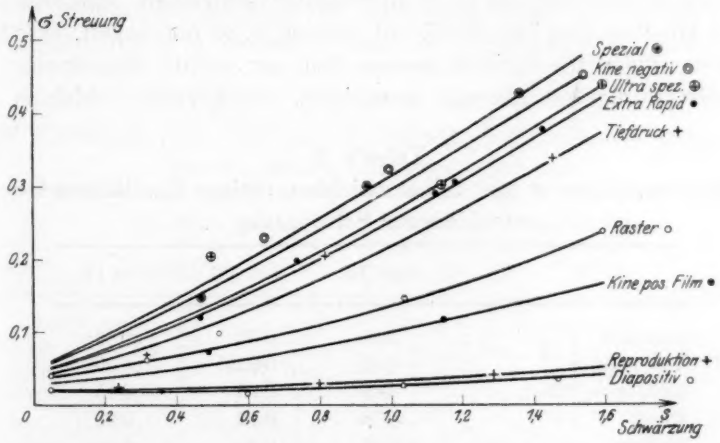


Fig. 7.
Abhängigkeit der Grösse σ von der Schwärzung s verschiedener Schichtarten.

den Wert $\sigma = 0{\cdot}05$, während eine weniger belichtete, aber fünf Minuten entwickelte Platte von $s = 0{\cdot}66$ den Wert $\sigma = 0{\cdot}15$ ergab. Die Silberkorngrösse der letzten Platte war grösser als die der kurz entwickelten Platte.

Wie man aus der Fig. 7 erkennt, nimmt die Streuung σ einer bestimmten Schichtsorte mit der Schwärzung annähernd proportional zu. Dass die Kurven nicht durch den Nullpunkt des Diagramms laufen, sondern auf der Ordinatenachse nahezu den gleichen endlichen Wert abschneiden, liegt wohl daran, dass die Gelatine (d. h. die unentwickelt ausfixierte Schicht) als Kolloid ebenfalls eine gewisse Streuung besitzt.

Aus dem linearen Zusammenhang zwischen der Schwärzung s (in üblicher Weise nach Hurter & Driffield definiert) und dem Quotienten σ leitet sich für diese Grösse eine wichtige Eigenschaft ab: Da s additiv ist, muss sich auch σ praktisch so verhalten — wenigstens innerhalb der hier untersuchten Grenzen. Zwei hintereinander gestellte Schichten von der gleichen Streuung σ zeigen demnach den Streuungswert 2σ, eine Tatsache, die sich nicht voraussehen liess, und erst aus dem Verhalten der Schichten an Hand von Fig. 7 folgt. Wir kommen auf diese Tatsache noch zurück, da die Additivität von σ nur innerhalb gewisser Grenzen gilt.

Vergleich verschiedener Plattensorten.

An Hand der in Fig. 7 gezeichneten Kurven kann man auch verschiedene Emulsionstypen leicht miteinander vergleichen. Alle Schichten sind 5 Minuten lang bei 18° C. mit Rodinal 1:20 entwickelt. Die feinkörnigen Diapositivschichten streuen fast gar nicht; Emulsionen von mittlerer Korngrösse streuen merklich[1]), grobkörnige Schichten am

Tabelle 2.
Streuungsvermögen σ von Silberschichten einiger Emulsionsarten bei verschiedener Schwärzung s.

	$s = 0{\cdot}5$	$s = 1{\cdot}0$	$s = 1{\cdot}5$
Diapositiv	0·02	0·03	0·04
Reproduktion	0·02	0·035	0·05
Kinepositiv (Film)	0·06	0·10	0·15
Raster	0·08	0·13	0·22
Tiefdruck	0·11	0·22	0·35
Extra-Rapid	0·13	0·25	0·39
Ultra-Spezial	0·14	0·26	0·41
Kinenegativ (Film)	0·16	0·29	0·44
Spezial	0·17	0·31	0·46

[1]) Mit „Raster“ ist die Emulsion bezeichnet, welche die Schicht der Agfa-Farbenplatte bildet, mit „Tiefdruck“ eine photomechanische Emulsion.

meisten. Da Korngrösse und Empfindlichkeit einer Emulsion bis zu einem gewissen Grade einander parallel laufen, ordnen sich die untersuchten Plattensorten in Fig. 7 ungefähr in der Reihenfolge ihrer Empfindlichkeit an. Die σ-Werte der Emulsionen für die Schwärzung $s = 0.5$, $s = 1.0$ und $s = 1.5$ nach Fig. 7 ergeben sich aus Tabelle 2.

Es liegt nahe, den σ-Wert für $s = 1$ als die spezifische Streuung der dispergierenden Schichten zu bezeichnen. Danach hat z. B die in der angegebenen Weise entwickelte Tiefdruckplatte die spezifische Streuung $\sigma_0 = 0.22$.

Vergleich von unentwickelten Emulsionsschichten.

Die Streuung unentwickelter Emulsionsschichten kann man auf ähnliche Weise untersuchen wie die entwickelter Schichten. Nur muss man sich zu diesem Zweck an Stelle der verschiedenen Schwärzungen Platten von verschiedenem *Ag Br*-Gehalt durch Verdünnen mit Gelatinelösung herstellen. Dies wurde für zwei Emulsionstypen ausgeführt: für die Spezial- und Reproduktionsemulsion. Man findet auch bei den Emulsionen, dass die Streuung mit wachsender Dichte der Schicht zunimmt. Dabei ist als Mass für die Dichte nicht die Schwärzung der Schicht genommen, sondern ihr Silbergehalt oder die Anzahl N der Körner pro qcm. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse angegeben.

Tabelle 3.
Die Streuung σ als Funktion des Silbergehalts und der Kornzahl unentwickelter Emulsionsschichten.

Spezial			Reproduktion		
Ag (mg cm^{-2})	N (cm^{-2})	σ	Ag mg cm^{-2}	N cm^{-2}	σ
0·025	$1{\cdot}1 \cdot 10^7$	0·09	0·028	$4{\cdot}5 \cdot 10^7$	0·07
0·050	$2{\cdot}2 \cdot 10^7$	0·10	0·113	$18{\cdot}3 \cdot 10^7$	0·50
0·100	$4{\cdot}4 \cdot 10^7$	0·12	0·226	$36{\cdot}4 \cdot 10^7$	0·95
0·200	$8{\cdot}8 \cdot 10^7$	0·26			

Man sieht, dass bei gleichem Silbergehalt die Reproduktionsemulsion stärker streut als die Spezialemulsion, im Widerspruch zu den Ergebnissen an den entwickelten Schwärzungen dieser Emulsionen. Wenn man aber die Streuung mit der Anzahl der Körper pro qcm in Beziehung setzt, so ist die Streuung der Spezialschichten etwas grösser als die der Reproduktionsschichten, in befriedigendem Einklang mit den Versuchen an den entwickelten Platten der gleichen Art.

Prüfung der Methode.

Um zu prüfen, ob sich die Grösse σ tatsächlich dem Urteil des Auges anschliesst, wurden die folgenden beiden Versuchsreihen angestellt. Fünf Platten (I bis V) von annähernd gleicher Schwärzung (s etwa gleich 1) aber von verschiedener Streuung wurden nacheinander acht geübten Beobachtern mit der Aufgabe übergeben, sie nach abnehmendem Streuungsvermögen anzuordnen. Die so erzielten Anordnungen sind in Tabelle 4 derjenigen Reihenfolge gegenübergestellt, die sich nach der σ-Messung für die 5 Platten ergibt. Man kann nach diesem Vergleich wohl behaupten, dass sich die Masszahl σ der Beobachtung einwandfrei anschliesst. — Bei einem zweiten Versuch wurden den Beobachtern abermals 5 Schichten (1 bis 5) zur Ordnung nach abnehmender Streuung vorgelegt. Dieses Mal jedoch waren die Schwärzungen verschieden und die Streuungen den σ-Werten nach annähernd gleich. Dass die Masszahl σ auch in diesem Falle das richtige trifft, erkennt man daran, dass die Urteile der Beobachter jetzt untereinander beträchtlich schwanken, aber im Mittel doch die von σ geforderte Reihenfolge ergeben.

Tabelle 4.
Vergleich der Grösse σ mit der empirischen Beurteilung der Streuung.

Bezeichnung der Platte	(s) Schwärzung	(σ) Streuung	Reihenfolge der Platten nach dem Urteil von acht Beobachtern							
			1	2	3	4	5	6	7	8
I	1·13	0·325	I	I	I	I	II	I	I	II
II	0·94	0·31	II	II	III	II	I	II	II	I
III	1·07	0·30	III	III	II	III	III	III	III	III
IV	1·04	0·13	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV
V	1·04	0·016	V	V	V	V	V	V	V	V
1	0·74	0·25	3	1	1	2	1	2	1	5
2	1·62	0·245	1	2	4	1	3	4	2	3
3	0·72	0·245	4	4	3	3	4	5	4	1
4	0·82	0·24	5	3	5	4	5	3	3	4
5	(Emuls.)	0·24	2	5	2	5	2	1	5	2

Die Bedeutung der Grösse σ.

Wir wollen über die Grösse σ noch einige Überlegungen anstellen. Fig. 4 zeigte, welche Schwärzung man auf der Platte erzielt, wenn man die als Lichtquelle dienenden vier leuchtenden Quadrate erstens

direkt, zweitens mit eingeschalteter streuender Schicht aufnimmt. Im ersten Falle (Kurve I) umfasst das Bild Schwärzungen von 0·68 bis 2·95; im zweiten Fall (Kurve II) jedoch nur solche von 0·60 bis 2·02. Das Helligkeitsverhältnis zwischen dem hellsten und dunkelsten Quadrat ist also bedeutend kleiner geworden, weil durch die Streuung eine Aufhellung der dunkleren Objektstellen durch die helleren erfolgt.

Es liegt nun die Frage nahe, in welchem Verhältnis die Felder der Lichtquelle aufgehellt werden bzw. mit welcher Intensität die Felder durch eine streuende Schicht hindurch erscheinen. Die Beantwortung dieser Frage wird durch die schon oben erwähnte Tatsache ermöglicht, dass die Kurven I und II einander ähnlich sind; praktisch stellen sie gerade Linien dar. Bezeichnet man die wahre Intensität der Lichtquelle mit J, die durch die streuende Schicht verringerte Intensität mit J_σ, so kann man an Hand der Fig. 5 die folgende Beziehung ablesen:

$$\frac{\log J - \log a J_\sigma}{\log J} = \frac{AB}{AC} = \sigma. \tag{1}$$

Der Faktor a ist die Zahl, welche angibt, um wieviel Mal länger die Aufnahme bei eingeschalteter Schicht exponiert werden muss, als diejenige ohne Schicht; a hängt also mit der Schwärzung der Schicht zusammen. Man erhält dann weiter

$$\left.\begin{aligned} \log J - \log a J_\sigma &= \sigma \log J \\ \log a J_\sigma &= \log J - \sigma \log J = (1-\sigma) \log J = \log J^{1-\sigma} \\ J_\sigma &= \frac{1}{a} J^{1-\sigma} \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Aus einem Zahlenbeispiel soll zunächst die Bedeutung der Formel (2) gezeigt werden. Für eine durchgemessene Schicht war $a = 5$ und $\sigma = 0{\cdot}16$.

Das Verhältnis der ursprünglichen Intensitäten der Felder ist:

$$1 : 3{\cdot}5 : 12{\cdot}9 : 50\,.$$

Aus der Formel ergeben sich die J_σ-Werte:

$$0{\cdot}2 : 0{\cdot}58 : 1{\cdot}76 : 5{\cdot}8,$$

während die gemessenen J_σ-Werte

$$0{\cdot}2 : 0{\cdot}60 : 1{\cdot}80 : 5{\cdot}6$$

gut mit den berechneten übereinstimmen. Das Verhältnis der J_σ-Werte beträgt danach:

$$1 : 3 : 9 : 28.$$

Die Formel gestattet es also, zu jedem Wert von J den dazugehörigen Wert von J_σ zu berechnen, wenn die Grössen σ und a bekannt sind. Wie die Streuung σ bestimmt wird, hat unsere Methode gezeigt. Über die Grösse a ist bisher nur bekannt, dass sie von der Schwärzung s der streuenden Schicht abhängt. Es scheint die annähernde Beziehung:

$$a = 3{\cdot}3 \cdot s \cdot 10^s \qquad (3)$$

zu gelten; nach dieser empirischen Gleichung ist a sowohl von der Emulsionsgattung als auch von der Streuung der Schicht unabhängig. Die Formel leistete gute Dienste für die Vorausberechnung der verlängerten Belichtungszeit bei eingeschalteter streuender Schicht.

Bei stärker geschwärzten Schichten betrug die Verlängerung der Belichtungszeit gemäss der Gleichung (3) bis zum 400fachen der Exposition ohne eingeschaltete streuende Schicht. Es liegt nahe, die Frage aufzuwerfen, um welchen Betrag sich die Neigung der Kurve I von Fig. 4 allein infolge des Schwarzschildeffektes ändert. Diese Frage ist leicht zu beantworten. Nach Gleichung (3) erweist sich die Verlängerung der Expositionszeit von der Emulsionsart unabhängig. Würde nun die Neigungsänderung von Kurve I ganz oder zu einem beträchtlichen Teile auf dem Schwarzschildeffekt beruhen, so müssten sich für die σ-Werte gleich geschwärzter Emulsionen gleiche oder annähernd übereinstimmende Zahlen ergeben. Das ist aber, wie wir an Fig. 7 sahen, keineswegs der Fall. Es ist also zu schliessen, dass, wenn der Schwarzschildeffekt überhaupt eine Rolle bei den vorliegenden Untersuchungen spielt, sein Einfluss verschwindend ist. Zur Sicherheit wurden übrigens von vornherein Aufnahmeplatten gewählt, deren Schwarzschildexponent p nahe gleich 1 gelegen war. Für Spezialplatten gilt im allgemeinen $1{\cdot}04 > p > 0{\cdot}96$.

Betrachten wir die Funktion zwischen J und J_σ graphisch (der Massstab von J_σ ist gegen den von J 30mal verkleinert), so ergibt sich Fig. 8.

Kurve	I	gilt	für	den	Fall	$a = 0$	$\sigma = 0$
„	II	„	„	„	„	$a = 30$	$\sigma = 0$
„	III	„	„	„	„	$a = 30$	$\sigma = 0{\cdot}16$
„	IV	„	„	„	„	$a = 30$	$\sigma = 0{\cdot}5$.

Kurve I zeigt den Verlauf von J_σ, wenn weder Lichtschwächung noch Lichtstreuung eintritt; Kurve I gibt also eine Art Blindversuch wieder und soll nur die Massstabsverhältnisse der Figur erläutern. Kurve II zeigt den Verlauf von J_σ, wenn nur Lichtschwächung auf

$^1/_{30}$, aber keine Streuung auftritt: alle Intensitäten werden auf $^1/_{30}$ verkleinert. Die Kurven III und IV geben den Verlauf von J_σ, wenn neben der gleichen Abschwächung auf $^1/_{30}$ Streuungen von 0·16 und 0·5 eintreten: Je grösser die Intensität J, desto grösser die prozentische Schwächung auf J_σ. Der vierte Fall: keine Schwächung, nur Streuung ist natürlich nicht realisierbar.

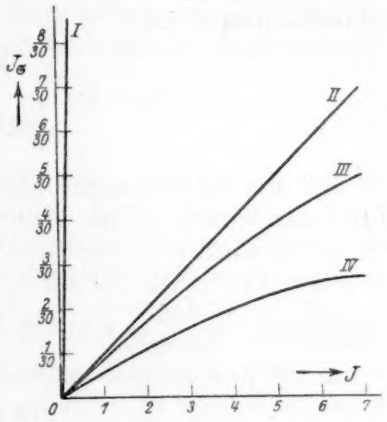


Fig. 8.
Abhängigkeit der Intensität gestreuten Lichtes (J_σ) von der Intensität des ursprünglichen bei verschieden wirkenden Schichten.

Die Gleichung (2) versagt für sehr kleine Intensitäten J. Es leuchtet z. B. ein und wurde auch beobachtet, dass bei Einschaltung einer streuenden Schicht dem Wert $J = 0$ nicht der Wert $J_\sigma = 0$ entspricht. Denn es liegt im Wesen der Streuung, dass sie keine absoluten Schwärzen zulässt. Die Kurven II und III in Fig. 8 dürfen daher nicht durch den Nullpunkt laufen, sondern müssen auf einem endlichen Werte der Ordinatenachse beginnen. Dieses Verhalten kann in Gleichung (2) dadurch leicht zum Ausdruck gebracht werden, dass eine additive Konstante i zur rechten Seite der Gleichung hinzutritt:

$$J_\sigma = \frac{1}{a} J(1 - \sigma) + i. \tag{4}$$

Die Grösse i gibt diejenige Intensität an, welche man an Stellen des Objekts beobachtet, die an sich dunkel sind ($J = 0$), die aber durch die streuende Schicht bis zu einem bestimmten Betrage ($J_\sigma = i$) aufgehellt werden. Diese noch nicht quantitativ betrachtete Frage ist einer besonderen Bearbeitung vorbehalten.

Sehr übersichtlich wird in der angedeuteten Betrachtungsweise das von Goldberg[1]) angeschnittene Problem des „Objektumfanges“ ohne und mit eingeschalteter streuender Schicht. Unter Objektumfang versteht Goldberg[1]) den Logarithmus Q des Helligkeitsquotienten q zwischen der grössten und kleinsten Lichtintensität eines betrachteten Objekts, also die Grösse:

$$Q = \log q = \log \frac{J_{\max}}{J_{\min}}.$$

[1]) Loc. cit. S. 9 ff.

Bei Einschaltung eines dispergierenden Mediums von der Streuung σ zwischen Auge und Objekt ändern sich die Intensitäten J_{max} und J_{min}, wenn sie nicht zu klein sind, gemäss Gleichung (2), so dass der durch die Streuung verminderte Objektumfang Q_σ folgende einfache Form annimmt:

$$Q_\sigma = \log \frac{\frac{1}{a} \cdot J_{max}^{1-\sigma}}{\frac{1}{a} \cdot J_{min}^{1-\sigma}} = (1 - \sigma)\, Q. \tag{5}$$

Hat also das ursprüngliche Objekt den Umfang $Q = 2$ (seine hellste Stelle strahlt dann 100mal intensiver als seine dunkelste), so sinkt er bei Anwesenheit von streuenden Schichten mit verschiedenem σ gemäss den Zahlen von Tabelle 5; an dritter Stelle ist das Intensitätsverhältnis $q_\sigma = \frac{J_{\sigma\,max}}{J_{\sigma\,min}}$, also der Numerus von Q_σ angegeben.

Aus (5) folgt übrigens umgekehrt eine sehr einfache Definition für σ:

$$\sigma = \frac{\log q - \log q_\sigma}{\log q}.$$

Tabelle 5. Veränderung des Objektumfanges bei eingeschalteten Schichten von verschiedener Streuung.

Streuung σ	Objektumfang Q_σ	q_σ
0	2·0	100
0·1	1·8	63
0·2	1·6	40
0·3	1·4	25
0·4	1·2	16
0·5	1·0	10
0·6	0·8	6·3
0·7	0·6	4·0
0·8	0·4	2·5
0·9	0·2	1·6
1·0	0·0	1·0

Die einfachen Betrachtungen, die sich an die Grösse σ knüpfen lassen, legen die Überlegung nahe, ob wir nicht in σ ausser einem praktischen Mass der Streuung auch ein natürliches Mass für diese Erscheinung vor uns haben. Die Anforderung, die an ein solches zu stellen ist, haben wir bereits gestreift, als wir an Hand von Fig. 7 feststellten, dass die Grösse σ sich in einem gewissen Wertebereich additiv verhält. Von einem wahren Mass für die Streuung ist indessen zu fordern, dass es unbegrenzt additiv ist, wie etwa die Schwärzung:

$$s = \log \frac{J}{J_s};$$

hierbei bedeutet J die ursprüngliche, J_s die durch Absorption geschwächte Intensität.

Ein solches unbegrenzt additives Mass ϱ, das sich an die gefundenen Verhältnisse anpasst, lässt sich mit den bisherigen Bezeichnungen auch für die Streuung ableiten:

$$\varrho = \log \frac{\log J}{\log J_\sigma} = \log \frac{1}{1-\sigma}. \qquad (6)$$

Neben einer weitgehenden Analogie dieses ϱ-Ausdruckes mit der Definition von s erkennt man in der Tat, dass σ für kleine Werte gleich ϱ wird, dass sich also σ in diesem Gebiet additiv verhalten muss. Es wäre jedoch verfrüht, die Definition (6) als endgültig zu betrachten; denn die vorliegende Studie hat es sich zunächst nur zur Aufgabe gemacht, eine Methode zu finden, nach der sich verschiedene streuende Schichten auf ihre Streuung miteinander vergleichen lassen. Und diese Aufgabe ist wohl praktisch als gelöst zu betrachten. — Um für die Streuung ein der Schwärzung entsprechendes absolutes Mass zu finden, wird es notwendig sein, das Verfahren — was nicht ausgeschlossen erscheint — seiner apparativen Zufälligkeiten (Intensität, Form, Abstand der verwendeten Lichtquellen usw.) zu entkleiden und ferner zu untersuchen, warum die Erscheinung die empirisch gefundenen Gesetzmässigkeiten zeigt. Versuche in dieser Richtung sind bereits im Gange.

Vergleich der neuen Methode mit den Sichtmessungen von Wigand und von Goldberg. Wenn wir zum Schluss das beschriebene Verfahren zur Messung der Lichtstreuung den Bestimmungsmethoden der atmosphärischen Sicht gegenüberstellen, die Wigand und Goldberg angegeben haben, so ergibt sich dreierlei:

1. Obgleich allen drei Verfahren das gleiche Phänomen zugrunde liegt, nämlich die Verminderung des Helligkeitsverhältnisses verschieden starker Lichtquellen bei Gegenwart streuender Schichten, beobachten die einzelnen Methoden doch verschiedenartig: Wigand benutzt das Auge als Nullinstrument, indem er die Streuung durch Einschaltung künstlicher Schichten so lange vergrössert, bis das Auge überhaupt keine Intensitätsunterschiede mehr wahrnimmt. — Goldberg bestimmt einen willkürlichen Helligkeitsunterschied photometrisch. — Wir verfolgen den Abfall des Intensitätsverhältnisses systematisch über einen ganzen Bereich von Helligkeiten.

2. Das von den drei Methoden aus den Beobachtungen abgeleitete Mass für das Phänomen ist verschieden. — Bei Wigand ist die

„Sicht" durch eine „Filterzahl" gegeben, die auf eine Luftschicht von 1 km Dicke bezogen wird. — Goldberg bezeichnet als Sicht den Logarithmus der Entfernung, in der das Auge keine Helligkeitsunterschiede mehr erkennt; diese Zahl wird aus photometrischen Messungen durch Extrapolation ermittelt. — Wir geben in σ ein durch die gefundenen Gesetzmässigkeiten begründetes Mass für die Streuung, das deshalb mit den beiden anderen nicht direkt vergleichbar ist, weil unsere Systeme neben Streuung auch ausgesprochene Absorption zeigen, und weil σ und Sicht begrifflich reziproke Grössen sind.

3. Die von den drei Methoden gelieferten Resultate über die Eigenschaften der beobachteten Systeme sind verschieden. Wigand und Goldberg finden, dass die Durchsichtigkeit der Atmosphäre mit wachsender Schichtdicke erst rasch, dann langsam abnimmt, ehe die Helligkeitsunterschiede ganz verschwinden. Goldberg findet Proportionalität mit dem Logarithmus der Schichtdicke. Die von uns untersuchten Systeme dagegen zeigen einen einfachen Zusammenhang zwischen Streuung und Schichtdicke: σ ist der Schwärzung oder der Menge des dispergierten Stoffes (*Ag* oder *AgBr*), das heisst seiner Schichtdicke annähernd proportional. Die in Fig. 7 erkennbaren systematischen Abweichungen von dem linearen Verlauf fallen allerdings in die Richtung, wie sie Wigand und Goldberg an der Streuung der Luft beobachten.

Zusammenfassung.

1. Es werden zwei Methoden zur Messung der Lichtstreuung in photographischen Schichten beschrieben, die es gestatten, diese Grösse an verschiedenen Systemen miteinander zu vergleichen.

2. An Hand des zweiten Verfahrens, das die Abnahme des Helligkeitsverhältnisses zweier Lichtquellen bei Einschaltung der zu messenden Schicht bestimmt, wird eine Grösse σ als Mass für die Streuung definiert: Ist q der Helligkeitsquotient zweier Lichtquellen ohne, q_σ der mit eingeschalteter streuender Schicht, so ist

$$\sigma = \frac{\log q - \log q_\sigma}{\log q};$$

der Wert von σ kann also zwischen Null und Eins liegen.

3. Die Streuung wächst mit der Entfernung der Schicht von der Lichtquelle anfangs proportional, nähert sich dann aber einem endlichen Grenzwert, der für die Schicht charakteristisch ist.

4. Für gleiche Emulsionen nimmt dieser Grenzwert der Streuung annähernd proportional mit der Schwärzung s der Schicht zu. Die Grösse σ folglich für kleine Werte additiv.

5. Für verschiedenartige entwickelte und unentwickelte Emulsionsschichten ist die Streuung um so grösser, je grösser die Silber- oder Bromsilberteilchen der Schicht sind.

6. Wie ein statistischer Vergleich verschiedener Schichten hinsichtlich der Grösse ihres optischen Streuvermögens zeigt, deckt sich die Masszahl σ mit der vom blossen Auge beurteilten Streuung der Schichten.

7. An die Diskussion der Grösse σ wird die Besprechung einiger mit ihr zusammenhängender Fragen geschlossen.

Die vorliegenden Versuche wurden im Photochemischen Laboratorium der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation ausgeführt. Wir möchten nicht verfehlen, Herrn Direktor Dr. Ollendorff für das lebhafte Interesse zu danken, das er der Arbeit entgegenbrachte.

Über die Gewinnung der Tonerde aus Ton.

Von

H. Specketer.

(Eingegangen am 8. 5. 24.)

Bisher wurde die Tonerde ausschliesslich aus Bauxit hergestellt, der in grossen Ablagerungen in Frankreich, Ungarn, Dalmatien, Amerika usw. vorkommt. Deutschland verfügt leider nur über sehr geringe Lagerstätten in Oberhessen, wo er sich in kleinen Nestern vorfindet. Auch die Qualität dieses Bauxits reicht nicht an die des französischen Bauxits heran. Die deutschen Vorkommen sind daher nicht in der Lage, die jetzige grosse Aluminium-Industrie in Deutschland mit dem nötigen Rohstoff zu versorgen. Daher ist Deutschland bisher noch in bezug auf seine Rostoffversorgung für Aluminium auf das Ausland angewiesen. Aber hierin wird sich in Zukunft ein Wandel vollziehen.

Als im Jahre 1914 der Weltkrieg ausbrach und Deutschland von fast der ganzen Aussenwelt abgeschnitten war, wurde das Problem der Aluminiumherstellung für Deutschland von grösster Wichtigkeit, da in Deutschland nur eine kleine Aluminiumfabrik bestand. Es ist in den Jahren 1915 bis 1918 in Deutschland eine grosse Aluminiumindustrie entstanden, über die ich an anderer Stelle berichten werde. Da, wie gesagt, Deutschland für den Bezug des Rohmaterials für das Aluminium, des Bauxits, vom Auslande abhängig war, — während des Krieges konnten zwar hinreichende Mengen Bauxit aus Ungarn, Dalmatien und Istrien beschafft werden — so wurde das Problem dringend, die Tonerde aus heimischen Rohstoffen herzustellen. Hierfür kam in erster Linie der Ton in Frage, da Deutschland über grosse Tonlager verfügt.

Im folgenden möchte ich über Versuche berichten, die ich in den letzten Jahren in der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron mit einer

Anzahl Mitarbeiter ausgeführt habe und die ihren Abschluss gefunden haben in dem Bau einer grossen Anlage zur Herstellung von Tonerde aus Ton, wohl der ersten dieser Art.

Von Arbeiten anderer Forscher, die sich auch mit diesem Problem befasst haben, möchte ich in erster Linie die von Buchner und der Firma Riedel A.G., Berlin erwähnen, ferner die Arbeit von Gerber[1]).

Der Ton ist das Verwitterungsprodukt des Feldspates

$$Al_2O_3 \,.\, 3\,SiO_2 \,.\, K_2O \,.\, 3\,SiO_2 \,.$$

Bei der Verwitterung ist das Alkalisilikat mehr oder weniger vollständig mit der Kieselsäure ausgewaschen worden. Der zurückbleibende Rückstand, welcher noch zwei Moleküle Wasser aufgenommen hat, ist ein Aluminiumhydrosilikat, die sogenannte Tonsubstanz

$$Al_2O_3 \,.\, 2\,SiO_2 \,.\, 2\,H_2O.$$

Die Reinheit des Tones richtet sich nach dem Grade des Verwitterungsprozesses, je nachdem die Zersetzung des Feldspates nur teilweise oder vollständig vor sich gegangen ist. Der Kaolin z. B. ist ein sehr eisenarmer Ton mit etwa 28 bis 30% Tonerde auf primärer Lagerstätte; die sogenannten plastischen fetten Tone mit etwa 38 bis 42% Tonerde sind von ihrer ursprünglichen Lagerstätte fortgeschwemmt und haben schon einen natürlichen Schlämmprozess durchgemacht. Sie sind daher am höchsten im Tonerdegehalt, weil sie fast aus reiner Tonsubstanz bestehen. Deutschland verfügt über grosse Lagerstätten derartig hochprozentigen Tones in Sachsen in der Gegend von Baruth, in Schlesien, im Westerwald, in der Pfalz und an anderen Orten. Dieser Ton eignet sich ganz besonders für die Herstellung von Tonerde. Man kann auch minderwertige Tone durch Elektroosmose an Tonsubstanz anreichern; die Anlage ist aber kostspielig und es ist meist wirtschaftlicher, direkt von hochprozentigen Ton auszugehen. Bei der Beschaffung eines guten Tones hat uns Herr Dipl.-Berg-Ing. Schiechel wertvolle Dienste geleistet.

Ich gebe in Folgendem eine Durchschnittsanalyse eines Tones, den wir meist verarbeiten:

$$SiO_2 = 53{\cdot}0\,\%$$
$$Al_2O_3 = 39{\cdot}7\,\%$$
$$Fe_2O_3 = 2{\cdot}9\,\%$$
$$TiO_2 = 3{\cdot}6\,\%.$$

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 1919.

Der Ton ist in seiner Aufschliessbarkeit sehr verschieden. In der Regel schliessen sich die an Al_2O_3 reichen Tone leichter auf als die ärmeren. Kaolin mit etwa 28 bis 30% Al_2O_3 und wenig Eisen schliesst sich meist schwerer auf als der plastische fette Ton mit etwa 40 bis 42% Tonerde; die Tone mit 22 bis 25% Al_2O_3, die zur Steinzeugfabrikation verarbeitet werden, meist noch schlechter.

Man kann den Ton sowohl alkalisch als auch mit Säuren aufschliessen. Die Schwierigkeiten in der Herstellung reiner Tonerde aus Ton liegen beim alkalischen Aufschluss in der Trennung der Tonerde von der Kieselsäure, beim sauren Aufschluss in der Trennung der Tonerde vom Eisenoxyd und der Titansäure und der Wiedergewinnung der Säure.

I. Alkalischer Aufschluss.

Der alkalische Aufschluss hat den Vorteil, dass er in einer eisernen Ofen-Apparatur, die ausgemauert ist, ausgeführt werden kann, in ähnlicher Weise, wie der Bauxitaufschluss bisher in der Technik erfolgt. Der Aufschluss erfordert eine Temperatur von 1100 bis 1200°. Die besten Ausbeuten an Tonerde erhält man, wenn man nach dem D. R. P. 182442 von Packard arbeitet, indem man eine solche Mischung des Tones mit Kalk und Soda anwendet, dass auf ein Molekül Kieselsäure zwei Moleküle Kalk zur Reaktion kommen und auf ein Molekül Tonerde ein bis zwei Moleküle Soda.

$$Al_2O_3 \,.\, 2\,SiO_2 + 4\,CaO + Na_2CO_3 = Al_2O_3 \,.\, Na_2O + 2\,SiO_2 \,.\, 4\,CaO + CO_2 .$$

Wir haben nach diesem Verfahren im Laboratorium Ausbeuten an Tonerde von 80% und im Betriebe im Drehrohrofen Ausbeuten von 75 bis 76% erhalten. Versuche, die Soda durch Sulfat und Kohle zu ersetzen — ähnlich dem Bauxitaufschlussverfahren nach Peniakoff — ergaben fast dieselben Resultate. Es wurden noch weitere Versuche ausgeführt, die bezweckten, den Kalk durch Gips und Kohle zu ersetzen und auf diese Weise die Konzentration der SO_2-Gase zu steigern zwecks Gewinnung von Schwefelsäure. Diese Mischungen ergaben Ausbeuten bis zu 70% an Tonerde. Es wurde ferner versucht, den Ton mit Kalk allein aufzuschliessen und das Calciumaluminat mit Soda in wässeriger Lösung umzusetzen. Hierbei erhielten wir ebenfalls Ausbeuten bis zu 71%. In technischer Beziehung lässt sich also der Ton in ähnlicher Weise aufschliessen wie der Bauxit. Aber dem Verfahren haften grosse wirtschaftliche Mängel an.

Der Vorteil, den die Verwendung des wesentlich billigeren Tones gegenüber dem Bauxit bietet, wird durch den grossen Aufwand an Kalk und Soda wieder hinfällig, da auch etwa 30 bis 50% der aufgewandten Soda verschlacken und verloren gehen. Die Rohschmelze von Ton mit Kalk und Soda enthält etwa 16 bis 18% Tonerde, während die Rohschmelze eines guten Bauxits mit Soda etwa 40 bis 42% Tonerde, also über das Doppelte, enthält. Dementsprechend müssen die Aufschlussöfen, die Filterpressen usw. die doppelte Kapazität haben, wie eine Anlage für die Verarbeitung von Bauxit bei derselben Leistungsfähigkeit. Aus diesen Gründen ist das Verfahren gegenüber dem Bauxitverfahren auch unwirtschaftlich. Wir haben trotzdem im Kriege die Versuche in grösserem Massstabe durchgeführt und hätten das Verfahren auf dem Lautawerk zur Anwendung bringen können, wenn Mangel an Bauxit eingetreten wäre. Aber wir sind über das Kriegsende hinaus aus Ungarn, Dalmatien und Istrien reichlich mit Bauxit versehen gewesen, so dass das Verfahren ein „Kriegsverfahren" geblieben ist.

II. Der saure Aufschluss.

Für den sauren Aufschluss ist von wesentlicher Bedeutung, dass der Ton vorher einem Glühprozess, der bei 700 bis 800° liegt, unterworfen wird. Wird der Ton zu niedrig oder zu hoch geglüht, so sind die Aufschlüsse nicht gut. Für den sauren Aufschluss kommt in erster Linie die Schwefelsäure und die Salzsäure in Frage. Beide Säuren haben für das Verfahren ihre Vorzüge und Nachteile, wie in den folgenden Ausführungen dargelegt werden soll.

a) Der Aufschluss mit Schwefelsäure.

Der geglühte Ton wird gemahlen und bei Anwendung verdünnter Säure unter Rühren in die angewärmte Säure eingetragen. Hierbei setzt eine starke Reaktion ein, so dass die Lösung ins Sieden kommt. Eine halbe Stunde nach dem Eintragen kann der Aufschluss als beendet angesehen und die Lösung abfiltriert werden. Verwendet man eine konzentrierte Schwefelsäure, so muss die Mischung in einer Mischmaschine oder einer geeigneten Mischvorrichtung vorgenommen werden. Nimmt man dann die Erwärmung dieser feuchten Masse an einer Stelle vor, so pflanzt sich die Reaktion durch die ganze Mischung ohne weitere Wärmezufuhr fort. Man löst die Mischung und filtriert von der unlöslichen Kieselsäure und dem unaufgeschlossenen Ton ab.

Beim Aufschluss mit dünner Schwefelsäure erreicht man einen Aufschluss von 85 bis 88%, mit konzentrierter einen Aufschluss von 90 bis 92% der Tonerde. Die Filtration ist beim schwefelsauren Aufschluss wesentlich schlechter als beim salzsauren Aufschluss; und man kann daher bei der Filtration mit Filterpressen nur sehr dünne Rahmen anwenden und bei der Filtration auf Nutschen nur sehr niedrige Füllhöhen. Die Lösung muss von Eisen und von der Titansäure getrennt werden. Der Ton enthält meist 2 bis 6% Eisenoxyd und 2 bis 3% Titansäure. Beim Aufschluss mit konzentrierter Schwefelsäure bleibt die Titansäure unlöslich wenn man überschüssigen Ton anwendet. Für die Trennung des Eisens von der Tonerde käme die bekannte Reaktion der Fällung des Eisens mit Ferrocyankalium oder Ferrocyancalcium als Berlinerblau in Frage. Das Berlinerblau kann mit Ätzalkalien oder Ätzkalk wieder in Ferrocyanalkali oder Ferrocyancalcium umgewandelt werden. Dieser Fällung haftet aber der technisch grosse Nachteil an, dass das Berlinerblau sich nicht filtrieren lässt. Auch wird mit dem Eisen stets eine geringe Menge Tonerde gefällt. Dieser Weg ist als technisch ungangbar von uns verlassen worden. Eine andere Möglichkeit der Trennung des Eisens von der Tonerde besteht darin, dass man das Eisenoxyd zu Eisenoxydul reduziert und die Fällung der Tonerde als basisches Sulfat vornimmt. Buchner verfährt in der Weise, dass er nach der bekannten Trennungsmethode von Eisen und Tonerde beide Salze mit Ammoniak fällt, die Tonerde in Natronlauge löst und nach dem Bayer-Verfahren die Tonerde ausrührt oder mit Kohlensäure fällt. Dieses Verfahren bedingt natürlich eine grosse Ammonsulfaterzeugung. Auf eine Tonne Tonerde werden etwa 5 Tonnen Ammonsulfat hergestellt. So spielt bei diesem Verfahren nicht nur den Mengenverhältnissen, sondern auch dem Wert der hergestellten Produkte nach die Tonerde die zweite Rolle. Ferner ist man auch für die Beschaffung der Schwefelsäure, die ja mit dem Ammonsulfat verloren geht, vom Auslande abhängig, da der grösste Teil der Schwefelkiese vom Auslande bezogen werden muss.

Andere Trennungsmethoden beruhen darauf, dass man die Sulfate des Eisens und der Tonerde eventuell unter Zusatz von Natriumsulfat und Kohle durch Erhitzen auf etwa 1000° zersetzt, was zweckmässig im Drehrohrofen geschieht. Das Eisensulfat geht dabei in Oxyd über und die Tonerde wird in Aluminat verwandelt. Technisch stellt dieses Verfahren eine sehr gute und brauchbare Trennung des Eisens von der Tonerde dar. Schwierig dagegen ist die Wiedergewinnung der Schwefelsäure aus den Abgasen des Ofens, die neben den Verbren-

nungsgasen noch aus Wasserdampf, SO_2 und SO_3 bestehen. Das Aluminiumsulfat gibt beim Entwässern ein sehr leichtes und blätteriges Produkt, das sehr viel Flugstaub entwickelt. Daher macht die Reinigung dieser Gase durch Waschung und Filtration grosse Schwierigkeiten. Die Gase müssen aber, wenn sie im Kontakt wieder auf Schwefelsäure verarbeitet werden sollen, absolut rein sein. Auch erfordert der Kontaktprozess eine sehr grosse und kostspielige Anlage. Die Verarbeitung der Abgase in der Kammer bringt ebenfalls grosse Schwierigkeiten mit sich, da in den Abgasen des Ofens, wie vorher angeführt, sehr viel Flugstaub enthalten ist, der leicht zur Verstopfung des Glovers führt. Auch enthalten die Gase immer geringe Mengen reduzierender Bestandteile, wie H_2S, COS, S usw., die einen grossen Verbrauch an Salpetersäure bedingen.

b) Der Aufschluss mit Salzsäure.

Der Ton schliesst sich mit Salzsäure in der Wärme gut auf. Für einen guten Aufschluss ist, wie gesagt, Hauptbedingung, dass der Ton richtig geglüht ist. Trägt man den Ton in die angewärmte Salzsäure ein, so ist die Reaktion so heftig, dass die Lösung sich bis zum Siedepunkte erwärmt. Nach der Beendigung des Eintragens von Ton rührt man noch 15 bis 20 Minuten und erreicht so bei gutem Ton einen Aufschluss von etwa 88% der Tonerde. Die Lösung muss von der Kieselsäure und dem unaufgeschlossenen Teil des Tones getrennt werden. Es hat sich hierbei herausgestellt, dass der Aufschluss mit Salzsäure wesentlich besser filtriert, als der mit Schwefelsäure. Auch hat der Aufschluss mit Salzsäure den Vorteil, dass die Titansäure ungelöst bleibt. Die Lösung von Aluminium und Eisenchlorid kann zwecks Trennung von Eisen und Tonerde in derselben Weise behandelt werden, wie der Aufschluss mit der Schwefelsäure. Man kann die Trennung des Eisens von der Tonerde in der Weise vornehmen, dass man Eisen und Tonerde mit Ammoniak ausfällt und mit Natronlauge trennt, oder in der Weise, dass man das Gemisch beider thermisch zersetzt und die Oxyde ebenfalls mit Alkali trennt.

Eine weitere Trennungsmethode beruht auf der verschiedenen Löslichkeit des Aluminium- und Eisenchlorids in konzentrierter Salzsäure. Von konzentrierter Salzsäure wird das Aluminiumchlorid ausgesalzen, während Eisenchlorid in Lösung bleibt. Man kann auch durch Eindampfen der salzsauren Lösung das Aluminiumchlorid abscheiden und dieses durch Auswaschen mit Salzsäure von dem noch anhaftenden Eisenchlorid befreien und dann durch thermische Zersetzung das

Aluminiumchlorid in Tonerde und Salzsäure zerlegen. Auf diese Art kommt man in einfacher Weise direkt zur Tonerde und kann den alkalischen Teil der Anlage, der zur Trennung des Eisenoxydes von der Tonerde nötig ist und der verhältnismässig gross ist, umgehen. Der Aufschluss mit Salzsäure hat gegenüber dem mit Schwefelsäure den Vorteil, dass die Zersetzungstemperatur der Chloride um mehrere hundert Grade niedriger liegt, als die der Sulfate, dass keine Zerfallsprodukte auftreten wie bei der Zersetzung der Sulfate, da sich die Schwefelsäure bei hoher Temperatur in SO_2 und SO_3 spaltet und dass zur Wiedergewinnung der Salzsäure nur eine Absorptionsanlage und kein chemischer Prozess erforderlich ist. Die Absorptionsanlage ist wesentlich billiger als eine Kontaktanlage oder eine Kammer. Allerdings können die Apparate nicht aus Metall hergestellt werden, sondern müssen aus ausgemauerten Gefässen oder Steinzeug bestehen und die Leitungen müssen aus Ton oder Hartgummi sein.

Daher haben wir nach eingehender Prüfung aller Vor- und Nachteile des schwefelsauren und salzsauren Aufschlusses dem letzteren den Vorzug gegeben. Sämtliche Rohstoffe für das Verfahren sind in Deutschland zu haben und so kann man sagen, dass Deutschland sich in Zukunft für seine neu ins Leben gerufene Aluminiumindustrie bezüglich der Rohstoffe vom Auslande vollkommen unabhängig machen kann.

Meinen Mitarbeitern an dem Verfahren, speziell den Herren Dr. Münch, Dr. Marburg, Dr. Sander und Dr. Rossteutscher möchte ich auch an dieser Stelle für ihre tatkräftige Unterstützung meinen herzlichen Dank aussprechen.

Griesheim a. Main, Mai 1924.

Ein Beispiel photochemischer Reaktionskoppelung ($COCl_2 + H_2$) und die photochemische Zersetzung des Formaldehyds.

Von

G. Bredig und A. v. Goldberger.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 5. 24.)

I. Teil.

Die photochemische Reduktion von Phosgen durch Wasserstoff.

1. Einleitung.

Die chemische Synthese von Formaldehyd aus CO und H_2 ist Gegenstand einer langen Reihe von Untersuchungen gewesen, besitzt doch gerade dieser Körper, wie wenige, von den allermannigfaltigsten Gesichtspunkten aus hervorragendes Interesse. Man versuchte seine Synthese erstens rein thermisch, zweitens mittels der stillen elektrischen Entladung, drittens mittels ultravioletter Strahlen zu bewerkstelligen. Die thermische Synthese misslang vollständig, auch die Anwendung der allerverschiedensten Katalysatoren half bisher nichts. Dieses negative Resultat wird verständlich, wenn man die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $H_2CO = CO + H_2$ für praktisch zugängliche Temperaturen nach der Nernstschen Näherungsgleichung berechnet. Die Wärmetönung Q dieser Reaktion bei konstantem Druck kann man aus den Daten der umfangreichen thermochemischen Untersuchungen von M. Délepine[1]) entnehmen. Er teilt folgende Gleichung für konstanten Druck mit:

$$C + {}^1/_2\, O_2 + H_2 = CH_2O_{(Gas)} + 25400 \text{ cal.}$$

[1]) Compt. rend. **124**, 816.

und, wenn diese mit der bekannten

$$C + {}^1/_2 O_2 = CO + 26300 \text{ cal.}^1)$$

kombiniert wird, so erhält man

$$CH_2O = CO + H_2 + 900 \text{ cal.}$$

Nun haben wir in die Formel

$$\log K_p = -\frac{Q}{4{\cdot}571\,T} + \Sigma\nu\, 1{\cdot}75 \log T + \Sigma\nu C$$

einzusetzen:

$$-\frac{Q}{4{\cdot}571\,T} = -\frac{197}{T} \qquad \begin{aligned} C_{H_2CO} &= 3 \\ C_{CO} &= 3{\cdot}5 \\ C_{H_2} &= 1{\cdot}6. \end{aligned}$$

Die chemische Konstante des Formaldehydgases lässt sich aus der von Nernst angegebenen Näherungsgleichung $C = 1{\cdot}33 \log. T_s - 0{\cdot}00098\, T_s$, wo T_s die Siedetemperatur, in diesem Falle 252° abs., bedeutet, berechnen. Wir haben also $\log K_p = -\frac{197}{T} - 1{\cdot}75 \log T - 2{\cdot}1$ und erhalten z. B. für Zimmertemperatur (300° abs.) den Wert für die Gleichgewichtskonstante

$$\frac{p_{CH_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{CO}} = \frac{1}{10^7}.$$

Aus dieser Berechnung geht hervor, dass gasförmiger Formaldehyd in den praktisch in Frage kommenden Temperaturgebieten instabil ist. Wenn man also diesen Körper trotzdem in Händen haben kann, so ist seine geringe Zersetzungsgeschwindigkeit der einzige Grund dafür. Es ist hiermit klar, warum die thermischen und katalytischen Versuche zunächst fehlschlagen mussten.

Um Formaldehydgas synthetisch herstellen zu können, bedarf es also einer erheblichen Zufuhr von freier Energie. Diese kann sowohl durch die stille elektrische Entladung als auch durch Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte geschehen. In beiden Fällen ergaben sich positive Resultate.

Besonders ausführlich ist die Synthese mittels der stillen elektrischen Entladung von S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitch[2]) und W. Löb[3]) studiert worden. Doch sind die erhaltenen Ausbeuten sehr gering.

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie II (1) S. 173.

[2]) Ber. **30**, 136.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 282.

Was die photochemische Synthese von Formaldehyd anbelangt, so erscheint es zweckmässig, die vorliegenden Arbeiten in zwei Gruppen zu teilen, je nachdem die Synthese in Lösung oder im gasförmigen Zustande vorgenommen werden sollte. Wir wollen von einer ausführlichen Besprechung der Arbeiten erster Art[1]) hier aus dem Grunde absehen, da die im folgenden mitzuteilenden Experimente in keiner direkten Beziehung mit ihnen stehen; es soll nur im allgemeinen bemerkt werden, dass über die Bedingungen und den Mechanismus der Synthese Meinungsverschiedenheiten vorliegen; die Frage ist ganz und gar offen.

Über die Synthese im Gasraume liegen nur spärliche Angaben vor. Aus gasförmigen CO und H_2 erhielten D. Berthelot und Gaudechon[2]) durch Bestrahlung mit einer Quarzquecksilberlampe Formaldehyd; es fehlen leider nähere Angaben über die Versuchsbedingungen. Auch sind Versuche von L. Chapman und A. Holt[3]) veröffentlicht worden. Als diese ein Gasgemisch von CO und H_2 auf 500° mit Nickel als Katalysator erhitzten, konnten sie nicht eine Spur von Formaldehyd nachweisen; hingegen bekamen sie qualitativ gut nachweisbare Mengen Aldehyd, wenn in einem mit CO_2 und H_2 oder CO und H_2O beschickten Gasballon ein Platindraht elektrisch zum Glühen gebracht wurde. Es wäre zu erwägen, obzwar die Autoren diese Vermutungen nicht aussprechen, ob es sich hier um einen photochemischen Prozess handelt.

Es schien uns nun von Interesse zu sein, die Bildung des Formaldehyds durch Bestrahlung anderer lichtempfindlicherer Ausgangsprodukte zu versuchen; statt CO und H_2 haben wir daher ein Gemisch von Phosgen und Wasserstoff als Ausgangsmaterial gewählt und in diesem die Reduktion des Phosgens unter Einwirkung kurzwelligen Lichtes verfolgt. Das photochemische Verhalten des Phosgens ist von F. Weigert[4]) und A. Coehn und H. Becker[5]) genau studiert worden mit dem Resultat, dass es schon bei Zimmertemperatur unter Einfluss von ultravioletten Strahlen in Kohlenoxyd und Chlor, wenn auch nur in geringem Masse,

---

[1]) G. Inghilleri, Zeitschr. f. physiol. Chemie **71**, 105; **73**, 144; J. Stoklasa und W. Zdobnicky, Chem.-Ztg. **34**, 945; Monatsh. f. Chemie **32**, 53; F. L. Usher und J. H. Priestley, Proc. Roy. Soc. **84 B**, 101.

[2]) Compt. rend. **150**, 1690 und **157**, 129.

[3]) Journ. Chem. Soc. **87**, 916.

[4]) Ann. d. Physik **24**, 55.

[5]) Ber. **43**, 130.

dissoziiert. Ist nun Wasserstoff zugegen, so ist auch die Bildung von Salzsäure von vornherein wahrscheinlich, da diese Reaktion, wie Bunsen und Roscoe[1]) Coehn und Wassilieva[2]) und viele andere zeigten, vom Lichte sehr beschleunigt wird; gleichzeitig aber kann das anwesende Kohlenoxyd mit dem überschüssigen Wasserstoff reagieren, und so würde im Grunde die Bildung des Formaldehyds auch in diesem Falle denselben Vorgang bedeuten, welcher sich bei den photochemischen Versuchen von D. Berthelot und Gaudechon (loc. cit.) abspielt. Es kommen aber noch zwei Faktoren hinzu, welche vielleicht in dem von uns gewählten Gemisch die Reaktion in günstigem Sinne hätten beeinflussen können.

Der erste ist die Anwesenheit des Chlors im Gasgemische. Weigert[3]) sprach zuerst die Ansicht aus, dass photochemische Gasreaktionen durch Zusatz von stark lichtabsorbierenden Gasen, wie z. B. von Chlor, sensibilisiert werden können. So war auch hier immerhin die Möglichkeit vorhanden, dass das aus dem Phosgen im Reaktionsgemisch immer freiwerdende Chlor das System in dem Sinne lichtempfindlich macht, dass dadurch vielleicht die Bildung des Formaldehyds begünstigt wird. Der zweite günstige Umstand liegt in den energetischen Verhältnissen. Die obigen Berechnungen auf Grund des Nernstschen Theorems zeigen, dass die Formaldehydbildung aus CO und H_2 ein unfreiwilliger Vorgang ist. Wenn es aber gelingt, diese Reaktion mit einer anderen, die eine grosse freie Energie besitzt, zu koppeln, so ist zu hoffen, dass dadurch die Formaldehydbildung begünstigt wird. Im Falle einer direkten Reaktion des Phosgens mit dem Wasserstoff würde aber eine solche Koppelung vorliegen. Denn die Reaktion

$$COCl_2 + 2H_2 = H_2CO + 2HCl$$

kann man sich zusammengesetzt denken aus den Vorgängen:

$$COCl_2 = CO + Cl_2$$
$$CO + H_2 = H_2CO$$

und

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl,$$

von denen die letzte eine so grosse freie Energie hat, dass der Gesamtvorgang sicherlich eine positive freie Energie besitzt.

In den folgenden Versuchen wurde deshalb das Verhalten des Phosgens in Gegenwart von Wasserstoff im Lichte der

[1]) Ostwalds Klassiker Nr. 34 und 38.

[2]) Ber. **42**, 3183.

[3]) Ann. d. Physik **24**, 243; Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 103 (1912); Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 591 (1908).

Quarzquecksilberlampe studiert, und die Reaktionsprodukte wurden speziell auf Formaldehyd untersucht.

2. Das Absorptionsspektrum des Phosgens.

Das Phosgen wurde von Kahlbaum in einer stählernen Bombe bezogen. Es enthielt namhafte Mengen von Chlor und Luft. Zur Beseitigung des Chlors dienten drei hintereinander geschaltete Absorptionsflaschen, die mit Quecksilber gefüllt waren; dieses musste das Gas passieren. Es wurde dann in einer kleinen Glasbombe, welche durch einen Hahn mit Quecksilberdichtung verschlossen werden konnte, wieder verflüssigt. Aus diesem Destillat war die Luft am bequemsten dadurch zu entfernen, dass man einen Teil des Phosgens absieden liess; das zum Versuch angewandte Gas enthielt höchstens $^1/_2\,\%$ Luft.

Das Absorptionsspektrum des Phosgens wurde, da dies bisher noch nicht geschehen war, sowohl im flüssigen als auch im gasförmigen Zustande mit einem Zeissschen Quarzspektographen untersucht. Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe. Reines (chlorfreies) flüssiges Phosgen schneidet in 5 mm Schichtdicke das Quecksilberspektrum scharf ab, indem es oberhalb 294 $\mu\mu$ (diese inbegriffen) alle Strahlung ohne merkliche Schwächung durchlässt, aber die kürzeren Wellen vollständig absorbiert. Phosgendampf ist in 20 mm Schichtdicke bei dem Sättigungsdrucke von 22° (etwa 1·5 Atmosphären) für Wellen unterhalb 265 $\mu\mu$ ganz undurchlässig und schwächt das Quecksilberspektrum stark in dem Gebiet 265—280 $\mu\mu$: oberhalb 280 $\mu\mu$ ist bei diesem Dampfe keine merkliche Absorption vorhanden.

3. Apparat und Gang der Versuche bei der photochemischen Reduktion des Phosgens.

Als Reaktionsgefäss diente ein 12 cm langes Quarzrohr von 3 cm Durchmesser; die beiden Enden waren kapillar gehalten und mit je einem Schliff versehen, der in Glasschliffe passte. Durch diese Glasschliffe konnte die Verbindung des Gefässes einerseits mit einer Buntebürette, andererseits mit einem Manometer bzw. mit einem Niveaugefäss hergestellt werden. Das Quarzrohr umgab ein Kühlmantel ebenfalls aus durchsichtigem Quarz, durch welchen Wasser während des Versuches floss. Zwischen Kühlmantel und Reaktionsgefäss befand sich ein Thermometer, an welchem die jeweils herrschende Temperatur abgelesen wurde. Das benutzte Manometer gestattete das Volumen des Gases konstant zu halten. Wie aus der Zeichnung (Fig. 1) zu ersehen ist, war im langen Schenkel Toricellisches Vakuum; im

kurzen befand sich eine eingeschmolzene Glasspitze, auf welche das Quecksilberniveau mit Hilfe des Niveaugefässes *c* vor jeder Ablesung genau eingestellt werden konnte. Die Länge des Apparates betrug 130 cm, man konnte also den Druck bis über anderthalb Atmosphären verfolgen. Die Mischung des Phosgens und des Wasserstoffs geschah stets in der Buntebürette selbst, wodurch das Mischungsverhältnis der beiden Gase sofort bekannt war. Der Zapfen des oberen Bürettenhahnes war mit einem Glasschliff ausgestattet, wodurch ihre Verbindung mit dem Quarzgefäss ohne Verwendung von Gummischläuchen ermöglicht war. Als Lichtquelle wurde eine Quarzquecksilberdampflampe von Heraeus benutzt, welche stets mit 70 Volt und $3^1/_4$ Amp. belastet war. Sie brannte in senkrechter Lage und ihre Entfernung vom Reaktionsgefäss wurde tunlichst gleichmässig auf 2·5 bis 3 cm erhalten. Nachdem die beiden Gase unter Quecksilberabschluss in die Buntebürette gefüllt waren, wurde die Verbindung mit dem Reaktionsgefäss hergestellt auf eine aus der Zeichnung direkt zu ersehende Weise. Nach passender Einstellung der Hähne 2 und 3 wurde das Reaktionsgefäss und der obere Teil der Bürette durch Heben des Niveaugefässes *b* vollständig mit Quecksilber gefüllt, hierauf Hahn 1 umgestellt und durch Heben bzw. Senken der Niveaugefässe *a* bzw. *b* das Gas aus der Bürette in den Reaktionsraum gebracht; nun kann die Verbindung mit dem Manometer hergestellt und das Gas mit Hahn 2 abgeschlossen werden.

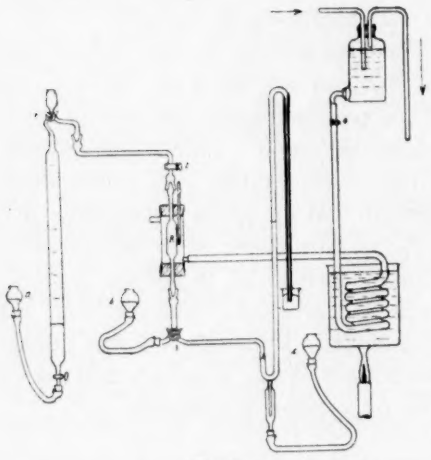


Fig. 1.

Da der Druck während der Reaktion stark ansteigt, so war noch dafür zu sorgen, dass die Glasschliffe dem Überdrucke nicht weichen; ein wenig Siegellack genügte zu diesem Zwecke, selbstverständlich schlossen die Schliffe dicht genug, um die Berührung der Gase mit dem Siegellack praktisch genügend zu verhindern.

Die Belichtung erfolgte immer nur, nachdem die Lampe sich konstant eingebrannt hatte; bis dahin wurde das Reaktionsgefäss mit einer Asbestplatte verdunkelt.

Nach Beendigung der Reaktion konnten die Gase durch Handgriffe, die dem Einfüllen analog waren, wieder in die Buntebürette zurückgetrieben werden, worin sie der Analyse unterzogen wurden.

Diese bot allerdings grosse Schwierigkeiten, weshalb auch anfangs von einer totalen Analyse abgesehen wurde; sie blieb auf die Bestimmung einer einzigen Komponente beschränkt, welche sicher und leicht auszuführen und auch in erster Reihe für den Verlauf der Reaktion charakteristisch war: nämlich des Kohlenoxyds; diese geschah, indem man mit Kalilauge alles Absorbierbare (Salzsäure und Phosgen) absorbierte und dann mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung das Kohlenoxyd bestimmte.

Die hier auftretende Reaktion verläuft in der Hauptsache nach folgender Gleichung:

$$COCl_2 + H_2 = CO + 2\,HCl$$

woraus sich ergibt, dass die Menge des gebildeten Kohlenoxyds der Menge des umgesetzten Phosgens bei glattem Verlauf direkt proportional ist. Ferner besagt die Gleichung, dass die Reaktion von Volumänderung begleitet ist; aus 2 Volumina entstehen 3, wodurch es ermöglicht ist, die Reaktion an dem eingeschalteten Manometer zu verfolgen.

4. Zersetzung des Phosgens in Gegenwart von Wasserstoff im ultravioletten Lichte.

Eine Reihe von Vorversuchen lehrte die hier auftretenden Erscheinungen kennen, welche mit einigen Worten beschrieben werden sollen: Kurz nach dem Belichtungsbeginn entstand im Reaktionsraum ein mehr oder weniger dichter Nebel, welcher mit der Zeit verschwand; manchmal blieb er sogar ganz aus. Dieser Nebel konnte durch Trocknen der Gase vermieden werden. Es konnte immer eine verschieden lange „Induktionsperiode“ vor dem Einsetzen der Reaktion beobachtet werden. Der Druck ging am Ende des Versuches etwas zurück, ging also durch ein Maximum.

Nach der Wiederverdunklung wurde in der Regel ein dünner, meist weisser, bei höherer Temperatur oft bräunlicher Niederschlag an der inneren Wandung des Reaktionsgefässes beobachtet. Die nähere Besprechung dieser Erscheinungen wollen wir weiter unten an der Hand der Hauptversuche vornehmen; diese wurden unterbrochen, wenn der anfangs rasche Anstieg des Druckes nachliess, aber noch keine Druckabnahme einsetzte; die in der folgenden Tabelle angegebenen

Enddrucke entsprechen also ungefähr dem Maximum der Druck-Zeitkurve.

Wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, liessen sich die Resultate schlecht quantitativ reproduzieren; was zum Teil auch damit zusammenhängt, dass durch das Auftreten eines Niederschlages die Reaktion nicht in einer homogenen Phase und bei verschiedener Lichtstärke verläuft. Wenn aber auch quantitative Gesetzmässigkeiten aus dem vorliegenden Versuchsmaterial nicht abzuleiten sind, so können doch zwei Momente hervorgehoben werden, welche in allen Versuchen auftraten.

Vor allem bemerkt man, dass der Zersetzungsgrad des Phosgens, dessen untere Grenze durch den Kohlenoxydgehalt gegeben ist, in allen Fällen bedeutend grösser war, als wenn Phosgen für sich allein, also ohne Wasserstoff belichtet wird. In letzterem Falle stellt sich nämlich ein Gleichgewicht zwischen Phosgen, Kohlenoxyd und Chlor ein, welches von Coehn und Becker untersucht worden ist. Sie fanden unter den von ihnen angewandten Bedingungen, dass im Gleichgewicht nur etwa 4% des vorhandenen Phosgens zerfällt, also viel weniger als in unserem Falle, wo die Zersetzung bis zu 97% beträgt. Der Unterschied ist so bedeutend, dass er keineswegs allein in verschiedenen Lichtfeldintensitäten seine Begründung haben kann, er hat vielmehr sicher darin seinen Grund, dass das eine Dissoziationsprodukt, nämlich das Chlor, immer mit dem Wasserstoff sich vereinigt (es entstand auch niemals freies Chlor im Gasraum, denn die Quecksilberoberfläche blieb stets blank). Hierbei wird aber sein Partialdruck praktisch fast Null, was nach den bekannten Gesetzen der Gleichgewichtslehre den weiteren Zerfall des Phosgens zur Folge haben muss. Hier liegt also eine Reaktionsfolge (Koppelung) zweier bekannter photochemischer Reaktionen vor.

Die zweite Erscheinung, auf die hier aufmerksam gemacht werden soll, ist die Regelmässigkeit, mit welcher der Formaldehyd bei niederer Temperatur (Versuche 1—8), allerdings nur in Spuren, auftritt und bei höherer (Versuche 8—16) ausbleibt. Der Formaldehyd wurde meistens nach den Methoden von Riegler[1]) oder Pilhashy[2]) nachgewiesen[3]). Letztere gibt noch 0·002% Formaldehyd in Lösung an.

---

[1]) Pharmaceut. Zentralhalle **41**, 769.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **41**, 50.

[3]) Nähere Angaben vgl. A. v. Goldberger, Beiträge zur Photochemie des Phosgens und Formaldehyds. Dissertation, Karlsruhe 1915.

Tabelle 1.

Photochemischer Umsatz zwischen Phosgen und Wasserstoff.

Nr. d. Vers.	Temp. ° C.	Barometerstand mm	Angew. Menge $COCl_2$ ccm	Angew. Menge H_2 ccm	Verhältnis von $COCl_2$: H_2	Belichtungsdauer	Anfangsdruck mm	Enddruck mm	Druckzunahme während der Reaktion mm	Analyt. bestimmte Menge CO ccm	CO % in bezug auf $COCl_2$	Bemerkungen
1	13	750	48·8	42·8	1 : 0·9	2 Std. 12 Min.	800	930	150	37·4	76·6	
2	11	766	43·4	43·8	1 : 1·0	55 „	786	853	67	21·4	49·3	Formaldehyd nachgewiesen.
3	11	765	54·8	41·2	1 : 0·7	1 „ 22 „	831	1075	234	31·8	58·0	
5	12	766	35·8	57·8	1 : 1·6	48 „	859	892	33	18·0	50·2	
6	12	765	28·1	57·3	1 : 2·0	2 „ 16 „	829	923	94	26·8	95·3	
7	12	765	20·0	64·0	1 : 3·2	1 „ 41 „	801	889	78	16·0	80·0	
8	11	763	10·3	70·4	1 : 6·9	1 „ 43 „	781	827	46	9·1	88·3	
9	80	764	42·8	42·3	1 : 1·0	1 „	—	—	—	16·0	37·7	Kein Formaldehyd nachgewiesen.
13	86	753	19·7	41·2	1 : 2·1	1 „ 30 „	769	799	30	12·0	60·8	
14	88	757	20·6	40·6	1 : 2·0	2 „ 46 „	753	847	94	20·2	98·0	
15	87	759	20·3	43·5	1 : 2·1	2 „ 8 „	785	875	90	17·2	84·7	
16	88	760	19·4	43·0	1 : 2·2	3 „ 45 „	796	879	83	18·8	96·9	

Eine Erklärung für den Unterschied in der Formaldehydbildung bei verschiedenen Temperaturen kann man wohl darin finden, dass der Formaldehyd nach seiner Bildung einerseits der Polymerisation unterliegt, andererseits aber unter dem Einfluss des Lichtes der Zersetzung. Nun wird aber die Tendenz zur Polymerisation durch Erhöhung der Temperatur, wie gewöhnlich, verringert, während der Zerfall des Formaldehyds bevorzugt wird. Die Polymerisation entzieht aber bei niederer Temperatur den Formaldehyd, der sich polymerisiert niederschlägt, der photochemischen Zersetzung, während diese den bei höherer Temperatur in der Gasphase bleibenden Formaldehyddampf zum Verschwinden bringt. Diese Deutung wird durch folgende Beobachtungen wahrscheinlich gemacht:

1. Es konnte mit Hilfe einer genauen gasanalytischen Methode[1]) gezeigt werden, dass in dem Gasgemische, welches bei höherer Temperatur entsteht, stets die für Formaldehyd nach D. Berthelot charakteristischen Zersetzungsprodukte[2]) und zwar Kohlendioxyd und Methan aufzufinden sind.

2. Es liess sich nachweisen, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Formaldehyds bei ultravioletter Bestrahlung mit steigender Temperatur steigt und zwar (nach hier nicht wiedergegebenen Versuchen, vgl. v. Goldberger, Diss., l. c., S. 56) pro 110° Temperaturerhöhung auf das 4·4-fache.

II. Teil. Die Formaldehydzersetzung im Lichte.

1. Einleitung.

Die Ergebnisse des ersten Teiles dieser Arbeit legten die Frage nahe, unter welchen Bedingungen und in welchen Grenzen Formaldehyd im ultravioletten Lichte stabil ist; diese Frage ist wohl von Bedeutung für jede Arbeit, welche eine photochemische Synthese des Formaldehyds zum Ziele hat. Im folgenden beschränken wir uns auf das Studium des gasförmigen Formaldehyds, schalten also auch die Besprechung jener überaus zahlreichen Untersuchungen aus, welche sich auf Formaldehyd in gelöstem Zustande beziehen. Uns interessierte allerdings zunächst nur der Unterschied in den Zerfallsgeschwindig-

[1]) Diese Methode zur Bestimmung von $COCl_2$, HCl, CO_2, CO, H_2 und CH_4 in einem Gasgemisch vgl. Bredig und v. Goldberger, Zeitschr. Gas- u. Wasserfach 1924. Die Methode von M. Berthelot, Ann. Chem. u. Pharm. 156, 229 mit Hilfe von Alkohol erwies sich für uns nicht brauchbar.

[2]) Loc. cit.

keiten bei 80° und bei Zimmertemperatur, wir stellten aber die Versuche auf breiterer Grundlage an, indem wir uns sowohl über die Beschaffenheit der Zersetzungsprodukte als auch über die Endzustände und schliesslich noch über Gesetzmässigkeiten bei der Reaktionsgeschwindigkeit zu orientieren suchten. Über die verschiedenen Formarten und Polymerisationsprodukte des Formaldehyds und ihre Entstehung besitzen wir schöne Untersuchungen von Fr. Auerbach[1]).

Schon die Möglichkeit der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyers Prinzip beweist die Beständigkeit des gasförmigen Formaldehyds bei Temperaturen bis zu 200° C.; wie wir im ersten Teil gesehen haben, muss man aber an der Hand des Nernstschen Wärmesatzes auf die Instabilität dieses Körpers schliessen. Daher ist Auerbachs Befund so zu deuten, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit unter diesen Umständen eine unmerkbar kleine ist. Bei höherer Temperatur wächst sie selbstverständlich. Bone und Smith[2]) finden, dass oberhalb 500° H_2CO momentan und vollständig zerfällt (ohne einen speziellen Katalysator). Sie bekamen lediglich gasförmige Produkte (niemals z. B. Kohlenstoffabscheidung) deren Zusammensetzung mit der Versuchstemperatur variierte. In der Hauptsache entsteht CO und H_2, es treten aber daneben immer in sehr geringen Mengen CO_2 und CH_4 auf. Auch sind die Volumverhältnisse nicht der einfachen Gleichung $H_2CO = CO + H_2$ entsprechend, also Vol. CO = Vol. H_2, sondern das Vol. CO herrscht durchweg vor.

Mit der Formaldehydzersetzung im Licht beschäftigte sich als erster und bisher einziger D. Berthelot[3]). Er belichtete mit einer Quarzquecksilberlampe Trioxymethylen bei undefinierter, aber keineswegs hoher Temperatur. Als Zersetzungsprodukte fand er vorzugsweise CO und H_2 aber auch stets CO_2 und CH_4. In seinem wenig ausführlichen Bericht gibt er als typisch folgende Zusammensetzung an:

39% CO
46% H_2
9% CO_2
6% CH_4

Daraus ist zu ersehen, dass die Ausbeute an CO_2 und CH_4 im Vergleich mit der Dunkelzersetzung beträchtlich gestiegen ist.

---

[1]) Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamt Berlin **22**, 584; **27**, 187; **47**, 116.
[2]) Journ. Chem. Soc. **87**, 910.
[3]) Compt. rend. **151**, 479.

2. Lichtabsorption des Formaldehyddampfes.

Die schon vorliegenden Arbeiten lieferten nur knappe Beiträge zur Kenntnis der Frage nach dem Absorptionsspektrum des Formaldehyds. J. Bielecki und V. Henri[1]) bestimmen den Extinktionskoeffizienten in der Beer-Lambertschen Formel für wässerige Formaldehydlösung und finden, dass die Absorption mit wachsender Wellenlänge abnimmt, ferner, dass das Absorptionsvermögen der Formaldehydlösung viel geringer ist als jenes seiner Homologen. Purvis[2]) zeigt, dass alkoholische und ätherische Formaldehydlösungen eine ausgedehnte Absorptionsbande im ultravioletten Spektrum besitzen, hingegen weist der gasförmige Formaldehyd ein aus vielen charakteristischen Banden bestehendes Spektrum auf: das erste schwache Band zeigt sich bei 350 $\mu\mu$ und die Banden werden mit abnehmender Wellenlänge immer zahlreicher und ausgeprägter. Die Photographie wurde mit Kupferbogen als Lichtquelle aufgenommen und erstreckt sich nur bis 274 $\mu\mu$.

Für die folgende photochemische Untersuchung, welche mit einer Quarzquecksilberlampe ausgeführt werden sollte, war es von grossem Interesse zu wissen, welche Strahlen dieser Lichtquelle vom Formaldehyddampf absorbiert werden, also demzufolge nur für die photochemische Wirkung in Frage kommen können.

Es wurden daher unter Verwendung derselben Apparatur, welche für die Zersetzungsversuche bei 195° C (siehe weiter unten) konstruiert (vgl. Fig. 4) war, Spektrogramme verfertigt, welche somit über die bei den folgenden Versuchen herrschenden Lichtabsorptionsverhältnisse Aufschluss geben. Die Photographien lieferte ein Quarzspektograph von Zeiss.

Die erhaltenen Resultate können folgendermassen ausgesprochen werden: der Formaldehyddampf absorbiert bei etwa 200° in 200 mm Schichtdicke Wellenlängen sämtlicher Quecksilberlinien, welche zwischen 335 und 253 $\mu\mu$ liegen, ausgenommen jene von 334 und 280 $\mu\mu$, welche auch bei einem Partialdruck von 1·5 Atm. nicht merklich geschwächt werden; bei dem niedrigsten untersuchten Partialdruck von 100 mm ist jene Absorption noch recht deutlich. Wählt man die Schichtdicke gleich 20 mm, so kann man für die untere Grenze der merklichen Absorption rund 100 mm Druck angeben; bei diesem und bei noch niedrigerem Drucke kann man bei keiner Linie mehr Absorption beob-

---

[1]) Compt. rend. **155**, 456.
[2]) Journ. Chem. Soc. **101**, 1810 (1912).

achten, ausser für die Linie 253 $\mu\mu$, die immer noch kräftig absorbiert wird.

Bei 100° treten wesentliche Veränderungen in der Absorption auf, dieselbe Menge Formaldehyddampf absorbiert zwar oberhalb 313 $\mu\mu$ annähernd gleich stark, unterhalb 313 $\mu\mu$ aber ist die Absorption bei 100° viel geringer als bei 200°; ferner ist als charakteristischer Unterschied hervorzuheben, dass bei 100° der Absorptionsstreifen bei 253 $\mu\mu$ überhaupt nicht auftritt.

Bei den folgenden photochemischen Zersetzungsversuchen überzeugten wir uns noch besonders davon, dass Einschalten einer Glasplatte, welche für Strahlen unterhalb 350 $\mu\mu$ vollständig undurchlässig, für Strahlen bis 360 $\mu\mu$ nur wenig, aber für Strahlen oberhalb 360 $\mu\mu$ gut durchlässig war, die Wirkung der Quarzlampe ausserordentlich schwächte. Nicht also das sichtbare, sondern das kurzwellige Licht ist bei den folgenden Versuchen wirksam gewesen.

3. Vorbemerkung über den Formaldehyd.

Um die gestellte Frage quantitativ behandeln zu können, ist es selbstverständlich, dass vor allem die qualitative Seite einer eingehenderen Untersuchung bedarf. Es waren daher die Versuche so einzurichten, dass sie sowohl die Analyse der Zersetzungsprodukte als auch die messende Verfolgung des Fortganges der Zersetzung gestatteten. Das Temperaturgebiet, in welchem die Versuche auszuführen sind, war schon durch das anomale Verhalten des Formaldehyds festgelegt. Der Siedepunkt des Formaldehyds liegt bei — 21° C, die Dämpfe hingegen sind bekanntlich oberhalb dieser Temperatur unbeständig, sie besitzen sehr grosse Neigung zur Polymerisation. Die Folge davon ist, dass man immer nur mit solchen Konzentrationen von Formaldehydgas arbeiten kann, welche geringer sind als die für die gegebene Temperatur und für den gegebenen festen polymerisierten Formaldehyd charakteristische Sättigungskonzentration. Da es verschiedene Polymerisationsprodukte mit verschiedenen Dampfdruckkurven gibt und sofern man die Gesetzmässigkeiten, welche die Repolymerisation des Gases bei der Abkühlung desselben beherrschen, nicht kennt, ist beim Arbeiten mit Formaldehydgas besondere Vorsicht geboten. Die Siede- bzw. Sublimationspunkte der verschiedenen Polymeren liegen zwischen 160—180°, die von Auerbach gemessenen Sättigungsdrucke für Zimmertemperatur sind von der Grössenordnung 0·1—1 mm. Bei Zimmertemperatur kann man also keine Versuche ausführen. Es wurde empirisch festgestellt, dass Formaldehydgas von 100 mm Druck qei etwa

80° beständig ist, also keine Repolymerisationsneigung in der Gasphase besitzt.

Als Versuchstemperaturen wurden willkürlich 80° und 195° gewählt. Um schliesslich mit einem möglichst gut definierten Körper arbeiten zu können, ist sämtlichen Versuchen[1]) das α-Polyoxymethylen als Ausgangsmaterial zugrunde gelegt.

Der Dampf des α-Polyoxymethylens besteht oberhalb 180° aus einfachen Formaldehydmolekülen, was Auerbach mit Sicherheit aus Dampfdichtebestimmungen feststellte; bei tieferen Temperaturen liegt die Sache nicht ganz so einfach. Wenn man das feste Produkt unterhalb 100° verdampfen lässt, so sind in der Gasphase lauter polymerisierte Moleküle vorhanden; falls man diese bis über 180° erhitzt, so depolymerisieren sie sich vollkommen. Wenn man das Gas nun wieder auf unter 100° abkühlt, so tritt nach Auerbach keine spontane Polymerisation ein. Wir werden weiter unten sehen, dass dies nicht ohne weiteres allgemein gilt, sondern wir werden im folgenden Andeutungen dafür finden, dass doch in unseren Versuchen beim Abkühlen von Formaldehyddampf spontane Repolymerisation eintritt.

4. Apparat und Gang der Versuche bei 80°.

Wir gelangten nach manchem Herumprobieren zu folgender Apparatur (Fig. 2): Das Reaktionsgefäss aus durchsichtigem Quarz war von einem ebenfalls gut durchsichtigen Quarzmantel umgeben und kommunizierte beiderseits durch Schliffe mit den Glasteilen der Apparatur. Diese bestand auf der einen Seite aus einem Manometer (*E*), aus dem als Pumpe dienenden Gefäss (*D*) und aus einer Buntebürette. Auf der anderen Seite führte ein Dreiweghahn, dessen einer Schenkel mit einem Niveaugefäss verbunden war, zu einer Glaskugel (*B*) von etwa 150 ccm Inhalt. I und II sind zwei Glashähne mit Quecksilberdichtung. Wie aus der Zeichnung zu ersehen ist, umgibt ein System von zusammenhängenden Kühlmänteln aus Quarz, aus Glas und aus weiten Gummischläuchen einen Teil der Apparatur, sie sind mit Gummistopfen an den Enden verschlossen. In diesen stecken die Zu- und Ableitungsröhren für die Badflüssigkeit, ferner die Thermometer. Das Heizwasser von 80° wurde in der in Fig. 2 rechts unten ersichtlichen Heizschlange angewärmt. Die Glaskugel (*B*) steckt in einem schornsteinartig gebauten Ubbelohdeofen mit Innenheizung, wie er bei Gasanalysen benützt wird. Parallel mit dem Reaktionsgefäss stand in einer kon-

[1]) Nähere Einzelheiten vgl. v. Goldberger, Diss., loc. cit.

stanten Entfernung von 20 mm das Leuchtrohr der Quarzquecksilberlampe. Diese brannte ständig mit 3·5 Amp. und 130 Volt.

Abgesehen von der Gummiverbindung der Buntebürette mit dem Gefäss (*B*) war alles Glas an Glas geschmolzen. Anfänglich bereitete das Dichten der Schliffe grosse Schwierigkeiten, da das heisse Wasser langsam alle Dichtungsmittel löste. Man musste sie daher nach folgendem sehr gut bewährten Verfahren schützen: die gut gefetteten und streng angepassten Schliffe wurden von aussen mit gehärtetem Siegellack, welcher längere Zeit auf etwa 250—300° erhitzt und wieder erkalten gelassen war, umgeben, und, bevor dieser noch erstarrte,

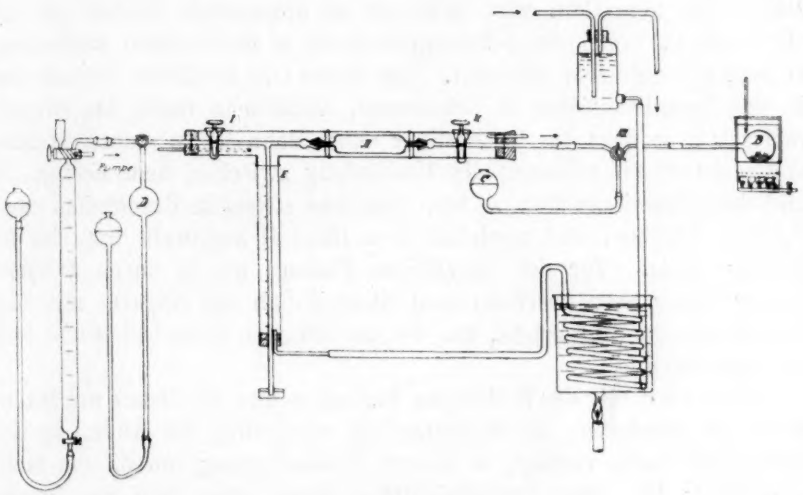


Fig. 2.

wickelte man dünne Stoffstreifen herum, welche schliesslich mit dünnem Draht verbunden wurden. Auf diese Art war der mechanische Halt des innen weich werdenden Siegellacks gesichert, und dieser wieder schützte die Schlifflächen vor dem heissem Wasser.

Aus dem Gang der Versuche wird der Zweck der einzelnen Teile hervorgehoben. Ein vollständiger Versuch gliedert sich in drei Teile

1. Herstellung des gasförmigen Formaldehyds;
2. Belichtung, Druckablesung und Beobachtung des Druckanstiegs infolge der photochemischen Zersetzung;
3. Abpumpen der gasförmigen Zersetzungsprodukte und ihre Analyse in der Buntebürette.

Der gasförmige Formaldehyd wird in dem Apparatenteil hergestellt, welcher in der Zeichnung rechts von dem Reaktionsgefäss zu sehen ist. Im Kolben (*B*) befand sich das α-Polyoxymethylen. Im Heizmantel zirkuliert schon das genau temperierte Wasser. Der ganze Apparat wird erst mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert, wobei man mit Hilfe eines in die Vakuumleitung geschalteten, verkürzten Vakuummanometers den Nullpunkt des am Apparat befindlichen Manometers (*E*) feststellt, dann schliesst man Hahn I. Nun wird, nachdem der Dreiweghahn III in passende Stellung gebracht worden ist, das mit Quecksilber gefüllte Niveaugefäss (*C*) soweit gehoben, dass der Quecksilbermeniskus schon innerhalb des Ofens am Rand der Kolbenöffnung (*B*) steht. Mit dem Ofen wird jetzt der so abgesperrte Kolben (*B*) auf 200° erhitzt, wobei das α-Polyoxymethylen in gasförmigen monomolekularen Formaldehyd übergeht. Um dieses Gas möglichst unverändert in das Reaktionsgefäss zu bekommen, senkt man rasch das Niveaugefäss (*C*), so dass das Quecksilber unter Hahn III zu stehen kommt, und stellt durch letzteren die Verbindung zwischen dem Kolben (*B*) und dem Reaktionsgefäss (*A*) her. Das Gas strömt in Bruchteilen einer Sekunde hinüber, und nachdem man Hahn II zugedreht hat, ist die Füllung fertig. Vor der endgültigen Füllung wurde durch Wiederholung dieser eben beschriebenen Manipulation der Apparat mit dem Formaldehydgas ausgespült, um die ursprünglich darin befindliche Luft zu verdrängen.

Jetzt wird mit der Belichtung begonnen und der Druck am Manometer (*E*) abgelesen; selbstverständlich wird auch die Änderung des Barometerstandes verfolgt, da unsere Druckablesung von diesem nicht unabhängig ist. Man berücksichtigte ferner, dass man die Druckablesungen nicht bei genau konstantem Volumen vornahm, indem das Volumen mit fallender Quecksilbersäule anstieg. Jede direkte Ablesung musste daher auf das Manometervolumen korrigiert werden.

Am Ende des Versuches wurden die Gase in die anschliessende Buntebürette gepumpt; dies geschah mittels des Gefässes (*D*), indem man, den Dreiweghahn immer in passende Stellung bringend, das mit Quecksilber gefüllte Niveaugefäss wie bei einer Luftpumpe bald hob, bald senkte.

Die Analyse in der Buntebürette umfasste alle vier Bestandteile des Zersetzungsgases: CO_2, CO, H_2 und CH_4. Sie wurden der Reihe nach mit Kalilauge, ammoniakalischer Kupferchlorürlösung und durch fraktionierte Verbrennung bestimmt.

5. Versuchsergebnisse bei 80°.

Gleich beim allerersten Versuch fiel folgende Erscheinung auf: nachdem der Reaktionsraum mit Formaldehydgas gefüllt, der Hahn II geschlossen und der Druck so rasch wie möglich am Manometer (*E*) abgelesen war, trat im Dunkeln erst eine rasche, dann nach kurzer Zeit eine langsame Druckabnahme ein, welche über eine Stunde anhielt; dann blieb der Druck konstant. Die erste rasche Druckabnahme liess sich zwanglos der Abkühlung des Gases zuschreiben, für die darauf folgende langsame aber konnte keine andere Erklärung gefunden werden als eine teilweise Repolymerisation des ursprünglich mono-

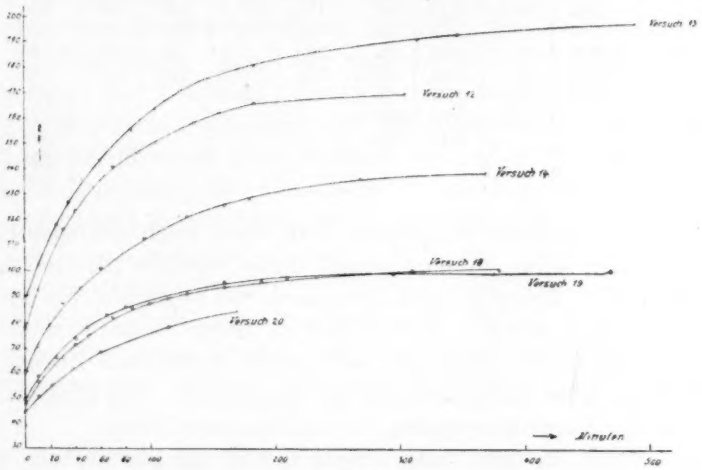


Fig. 3.

molekularen Formaldehydgases. Das war allerdings wider Erwarten, da Auerbach (loc. cit.) ausdrücklich hervorhebt, dass unterhalb 100° keine spontane Repolymerisation eintritt. Diese Annahme erhielt aber auch durch die Resultate der Lichtzersetzungsstudien eine kräftige Unterstützung. In der Tabelle 2 sind die Versuchsergebnisse bei nachheriger Belichtung zusammengestellt. Die für die jeweiligen Zeiten zugehörigen Drucke enthalten bereits die oben angegebenen Korrektionen. Am übersichtlichsten lassen sich die Ergebnisse der Belichtungsversuche graphisch darstellen. Fig. 3 gibt die erhaltenen Druckzeitkurven wieder. Auf der Abszisse sind die Zeiten in Minuten, auf der Ordinate die abgelesenen Drucke in mm aufgetragen. Die Anfangspunkte der Kurven zeigen den konstant gewordenen Anfangsdruck des Formaldehyds an, welcher bei Beginn der Belichtung herrschte.

Tabelle 2.
Belichtung bei 80° C.

Vers. Nr. 20		Vers. Nr. 19		Vers. Nr. 18		Vers. Nr. 14		Vers. Nr. 12		Vers. Nr. 13	
Zeit Min.	Druck mm	Zeit Min.	Druck mm	Zeit Min.	Druck mm	Zeit Min.	Druck mm	Zeit Min.	Druck mm	Zeit Min.	Druck mm
0	44·0	0	49·5	0	48	0	59	0	77	0	88
10	50·5	10	58	10	56	10	70	10	91·5	10	102
20	54	25	66	30	65·5	20	78	30	116	25	117·5
60	68	40	73·5	40	71	30	86	40	123	35	126·5
115	77·5	50	77·5	50	74	45	92·5	70	141	45	136
170	84	65	82·5	70	81·5	60	101	90	146·5	60	143
		80	85·5	85	85	95	112·5	105	150	85	155
		160	95·5	100	87	130	121·5	135	158	105	163
		210	97	115	89	160	126	155	162	125	171
		295	98	130	91	180	127·5	185	167	145	176
		375	99	160	93·5	270	136·5	305	170	185	180·5
		470	99	190	95·5	370	138			205	182
				310	100					235	186
				380	100					315	191
										345	193
										490	198

Das erste wesentliche Resultat war, dass nach genügend langer Belichtung die Kurve in eine gerade Linie, welche parallel mit der Abszisse verlief, überging. Die Zersetzung des Formaldehyds nach der Gleichung $CH_2O = CO + H_2$ verläuft ja unter Volumzunahme, der konstante Enddruck weist also auf einen stationären Zustand hin, bei welchem aller Formaldehyddampf zersetzt ist. Von grossem Interesse war die Zusammensetzung der entstandenen Gase.

Sie wurden in einer Buntebürette von 25 ccm Rauminhalt, welche die Schätzung von $^1/_{100}$ ccm noch gestattete, analysiert. Da aber die zur Verfügung stehenden Gasmengen sehr gering waren, so war demzufolge die prozentuale Genauigkeit nicht sehr gross. Dies gilt in erster Reihe für die Methanbestimmung, wo noch die Fehlerquelle hinzutrat, dass die zur Entfernung von CO_2 und CO verwendeten Reagentien das Methan zum Teil mitausgeschüttelt haben.

Die Resultate sind in folgender Tabelle 3 zusammengestellt:

Tabelle 3.

	Vers. 1 ccm	Vers. 2 ccm	Vers. 12 ccm	Vers. 13 ccm
H_2	5·48	17·7	6·5	6·0
CO	6·34	18·4	6·3	6·2
CO_2	0·13	0·4	1·1	0·4
CH_4		0·3		

Aus dieser Tabelle 3 ist zu entnehmen, dass im wesentlichen, wie dies schon Berthelot fand, CO und H_2 entstehen. Warum aber diese beiden nicht in gleichen Volummengen vorliegen, und warum CO_2 und CH_4 in unreproduzierbaren Mengen aufzufinden sind, — diese Fragen lassen sich schon darum nicht beantworten, weil die Gasmengen zu klein und die Methanbestimmungen zu ungenau sind. Wir haben auf S. 533 gesehen, dass man bei 80° statisch nicht mit grösseren Formaldehyddrucken arbeiten kann. Wir müssen zu höherer Temperatur übergehen, um mit konzentrierterem Gas arbeiten zu können. Solche Versuche werden auf S. 542 mitgeteilt.

Bemerkenswert ist in Tabelle 2 ferner, dass der Gesamtdruck während der Belichtung über das Doppelte des Anfangsdruckes anwächst. Verläuft die Zersetzung nach der eben erwähnten Gleichung, so entstehen aus 1 Molekül 2 Moleküle, der Druck hätte sich also nur verdoppeln müssen. Es lässt sich keine einfache stöchiometrische Gleichung aufschreiben, nach welcher der Zerfall mit einer grösseren Druckzunahme verbunden wäre, und da das Experiment dennoch zu diesem Ergebnis führt, bleibt nichts anderes übrig als anzunehmen, dass das Formaldehydgas am Anfang nicht aus lauter einfachen Molekülen bestand, sondern zum Teil polymerisiert vorlag. Dieser könnte erst durch die Belichtung depolymerisiert werden, dann erst begann sein photochemischer Zerfall. Das also ist der zweite Hinweis auf das Vorhandensein polymerer gasförmiger Moleküle vor Anfang des Versuches.

6. Apparat und Gang der Versuche bei 195°.

Die für diese Versuche benützte Apparatur ist von der früheren vollständig verschieden (siehe Fig. 4).

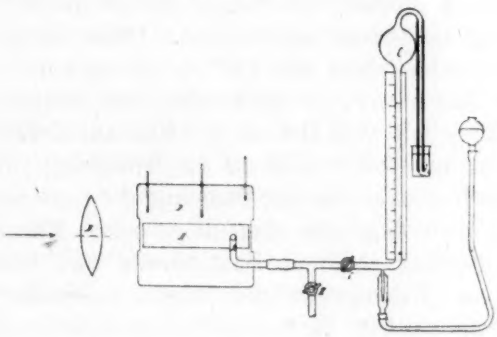


Fig. 4.

Das Reaktionsgefäss A aus durchsichtigem Quarz von 200 mm Länge und 30 mm Durchmesser trug an den beiden Enden zwei angeschmolzene gut planparallele Quarzplatten und besass nur eine Öffnung; letztere war so ausgebildet, dass mit dem Manometer C verbunden sie zugleich als dessen kurzer Schenkel diente. Das Manometer mit dem angeschlossenen Niveaugefäss gestattet die Druckablesung bei konstantem Volumen auszuführen, diente aber zugleich auch als Pumpe; um sein Fassungsvermögen zu vergrössern, war das Manometerrohr am oberen Ende zu einer Kugel ausgeblasen. Die Abzweigung zwischen Manometer und Gefäss mit dem Hahn II führt zu der Wasserstrahlpumpe. Das ganze Reaktionsgefäss steckte in einem elektrischen Ofen D, welcher nach den Stirnplatten des Gefässes zu zwei mit je einem Quarzfenster verschlossene Öffnungen hatte. Die am Ende der Quecksilberlampe (es wurde eine Lampe von 110 Volt benutzt, welche eine Stirnplatte besass) austretenden Strahlen wurden mit einer Quarzlinse B von 120 mm Brennweite parallel gerichtet. Die Entfernung vom Gefäss bis zur Linse war durchweg 40 mm. Im elektrischen Ofen steckten mehrere Thermometer.

Der Verlauf des Versuches gestaltete sich folgendermassen: Das α-Polyoxymethylen wird in das Reaktionsgefäss gebracht und dieses dann mit dem Manometer durch einen kurzen Gummischlauch, welcher nachher mit Paraffin ausgegossen wurde, verbunden. Nun wird die Wasserstrahlpumpe in Bewegung gesetzt und bis auf einen kleinen, an einem an die Vakuumleitung angeschlossenen, gekürzten Vakuummanometer abgelesenen Druck evakuiert. Man schliesst Hahn II, öffnet Hahn I und liest am Manometer den Druck ab, indem man im kurzen Schenkel genau auf die Quarzspitze einstellt. Auf diese Weise hat man den Nullpunkt des Manometers ermittelt. Nun wird Hahn I geschlossen, Hahn II geöffnet, die Pumpe wieder in Bewegung gesetzt und zugleich der Heizstrom angeschaltet. Dann wartet man, bis das entstehende Formaldehydgas alle Luft verdrängt hat (wenn viel Substanz in dem Gefäss war, so kann man eine weitgehende Reinheit erwarten). Schliesslich wird Hahn II geschlossen, Hahn I geöffnet, der Druck abgelesen und somit alles für die Belichtung vorbereitet. Am Ende des Versuches, nachdem der Ofen und die Gase wieder abgekühlt sind, verbindet man das nach oben umgebogene Manometerende mit einer mit Quecksilber gefüllten Buntebürette und pumpt die Gase, indem man das Niveaugefäss bei jeweils passender Stellung des Hahnes I bald senkt, bald hebt, aus dem Reaktionsgefäss in dieselbe hinein.

7. Versuchsergebnisse bei 195°.

Der wesentliche Unterschied zwischen dem Verlauf der Zersetzung bei 80° und bei 195° ist, dass im letzteren Falle die Reaktion nicht homogen verläuft. Am Ende des Versuches findet man nämlich im Reaktionsgefäss einen Wandbeschlag, welcher hellgelb bis braun gefärbt ist und nach gebranntem Zucker riecht. Die Versuchsdaten, welche in Tabelle 4 zusammengestellt sind, zeigen, dass trotz der viel längeren Versuchsdauer der Druck noch keinen Grenzwert erreicht hat. Das liegt an der geringen Reaktionsgeschwindigkeit, die mit der viel ungünstigeren Ausbeute des Lichtes der Lampe in Zusammenhang steht.

Durch den Umstand, dass die Reaktion nicht in einer homogenen Phase verläuft, ist selbstredend die Aufklärung des chemischen Vorganges sehr erschwert. Es wurde versucht durch genaue Gasanalysen, deren Resultate in der folgenden Tabelle 5 enthalten sind, dieser Frage näher zu treten.

Die genügende Genauigkeit der Gasanalyse geht aus Versuch Nr. 14 der Tabelle 5 hervor, aber die Zusammensetzung der Gase schwankt stark und unregelmässig. Nimmt man noch die Beobachtung hinzu, dass ein Wandbeschlag auftritt, so ist es ganz zweifellos, dass die Formaldehydzersetzung nicht nach einer einfachen stöchiometrischen Gleichung vor sich geht. Es spielen sich vielmehr Nebenreaktionen ab, durch welche die Verhältnisse unübersichtlich werden.

8. Die Reaktionsordnung der photochemischen Formaldehydzersetzung.

Das eben erwähnte Auftreten von Nebenreaktionen wird störend für die kinetische Auswertung der erhaltenen Druckzeitkurven, denn dadurch wird es verständlich, weshalb kein befriedigendes Resultat erzielt wird, wenn man bei den verschiedenen Kurven die Zeiten gleichprozentiger Umsätze in vorgeschrittenem Reaktionsstadium vergleicht, oder wenn man aus den für den ganzen Versuch integrierten Geschwindigkeitsgleichungen erster, zweiter oder dritter Ordnung die Geschwindigkeitskonstante bzw. die „Ordnung“ der Reaktion berechnen will. Dagegen führt häufig trotz den später einsetzenden Störungen der von van't Hoff als erstem eingeschlagene Weg im ersten Stadium des Versuches ans Ziel: die Ermittelung der an der Reaktion teilnehmenden Anzahl Moleküle bzw. der Reaktionsordnung auf Grund des Vergleiches der Anfangsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Anfangskonzentrationen. Wir berechneten[1]) so für unsere Versuche den an-

[1]) Es bedeuten: p Druck, c Konzentration, t Zeit.

Tabelle 4.

Belichtung bei 195° C.

Vers. Nr. 3		Vers. Nr. 5		Vers. Nr. 6		Vers. Nr. 8		Vers. Nr. 10		Vers. Nr. 11		Vers. Nr. 12		Vers. Nr. 13		Vers. Nr. 13	
Zeit	Druck	Zeit	Druck	Zeit	Druck	Zeit	Druck	Zeit	Druck	Zeit	Druck	Zeit	Druck	Zeit	Druck	Zeit	Druck
0 Min.	195·0	0 Min.	293·5	0 Min.	245·2	0 Min.	240	0 Min.	105·0	0 Min.	506·5	0 Min.	100·9	0 Min.	440·2	0 Min.	292·2
10 „	198·1	30 „	300·2	30 „	251·4	15 „	243·1	10 „	106·1	10 „	509·6	20 „	104·2	50 „	457·0	10 „	294·7
30 „	200·8	2·3 Std.	324·5	1 Std.	257·1	85 „	255·5	30 „	109·0	20 „	512·0	40 „	106·0	80 „	463·8	70 „	308·0
3·4 Std.	219·5	3·3 „	336·2	21 „	270·6	2 Std.	262·5	50 „	112·5	40 „	516·2	70 „	111·3	2·1 Std.	476·3	2 Std.	317·8
6·5 „	237·0	15·3 „	414·0	4·5 „	294·3			1·4 Std.	118·2	85 „	526·3	3·3 Std.	133·2	13·5 „	601·2	3 „ 15 Min.	327·5
12·5 „	259·6	16·8 „	424·8	5·5 „	303·5			3·4 „	133·0	2 Std.	542·5	18 „	188·1			3 „ 45 „	333·0
24·5 „	305·3	27 „	445·5	7·5 „	320·5			18·5 „	186·1	4·5 „	569·8	26 „	192·8			17 „ 15 „	417·5
26·5 „	307·0	30 „	451·3	8 „	324·5			20 „	189·0	16·5 „	652·2	41 „	198·4			18 „ 15 „	422·3
28·0 „	310·2	40·5 „	463·0	22·5 „	385·5					17 „	656	42 „	198·8			20 „ 20 „	425·5
		41·5 „	464·2	25 „	392·0												Dunkel
																21·5 „	425·5
																33 „	460·0
																49·5 „	481·2
																59·5 „	483·4

Tabelle 5.

	Vers. Nr. 3	Vers. Nr. 5	Vers. Nr. 10	Vers. Nr. 11	Vers. Nr. 12	Vers. Nr. 13	Vers. Nr. 14		Vers. Nr. 15
CO	45·3	51·2	51·8	39·8	42·0	51·9	43·6	43·9	48·1
H_2	42·9	43·0	43·3	55·2	55·0	42·7	50·7	50·3	42·0
CO_2	8·9	2·5	1·7	3·4	1·2	3·9	3·2	3·6	3·5
CH_4	2·6	3·1	3·2	1·4	1·8	1·4	2·5	2·2	6·2

fänglichen Wert $-\frac{dp}{dt}$ und stellten den Zusammenhang dieser Zahlen mit der jeweils im Anfangsstadium herrschenden mittleren Konzentration c des Formaldehyddampfes bzw. mit seinem ihr proportionalen Drucke p fest.

Aus den Daten der Tabelle 2, welche, wie wir gesehen haben, die Zersetzungsgeschwindigkeit bei 80° charakterisieren, berechnen wir so den Druckanstieg in mm für die ersten 10 Min. und setzen diese zu dem Anfangsdruck in Beziehung. Wir erhalten so Tabelle 6.

Tabelle 6.

Vers. Nr.	20	19	18	14	12	13
Anfangsdruck in mm	44	49·5	48	59	77	88
Anfänglicher Druckanstieg in mm pro 10 Min.	6·5	8·5	8	11	14·5	14

Graphisch sehen wir die Verhältnisse in Fig. 5 dargestellt:

Die Punkte liegen innerhalb der Fehlergrenzen auf einer geraden Linie, welche durch den Anfangspunkt des Koordinatensystems geht, mit anderen Worten, die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Konzentration des Formaldehyddampfes direkt proportional; diese lineare Gesetzmässigkeit bedeutet einen Reaktionsverlauf erster Ordnung $n = 1$.

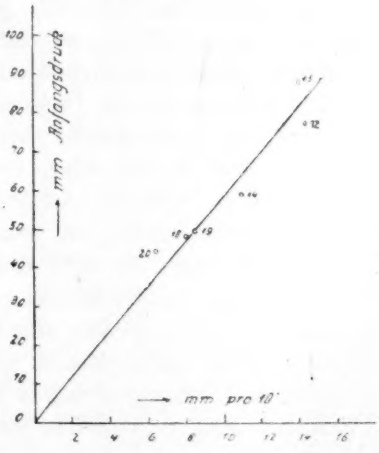


Fig. 5.

Ganz analog haben wir nun die Berechnung an den Daten der Tabelle 4 vorgenommen, welche sich auf die Geschwindigkeitsverhältnisse bei 195° C. beziehen. Wir berechneten die Werte $-\frac{dc}{dt}$ bzw. $\frac{dp}{dt}$ in diesem Falle zweckmässig für $dt = 30$ Min.

Tabelle 7 enthält ausser den schon besprochenen Versuchsdaten auch solche, welche anderen, hier nicht wiedergegebenen, Versuchsreihen[1]) entnommen sind; es genügt hier zu bemerken, dass sie unter genau denselben Versuchsbedingungen

[1]) Vgl. v. Goldberger, loc. cit., S. 45.

gewonnen wurden, wie jene, also ohne weiteres als Ergänzung der bereits besprochenen Versuchsergebnisse behandelt werden dürfen.

Tabelle 7.

Vers. Nr.	Anfangsdruck in mm	Anfänglicher Druckanstieg in mm pro 30 Min.	Vers. Nr.	Anfangsdruck in mm	Anfänglicher Druckanstieg in mm pro 30 Min.
3	195	5·8	31	411·4	7·0
5	293·5	6·7	32	202·8	5·6
6	245·2	6·2	33	60·3	2·3
8	240·0	5·9	34	26·0	1·2
10	105·0	4·0	35	107·2	4·1
11	506·5	7·1	37	290·5	6·4
12	100·9	4·2	39	321·4	6·5
13	440·2	7·3	42	213·1	5·8
15	292·2	6·7	45	410·8	6·5
25	60·0	2·1	48	72·3	2·9
30	427·2	7·2	40	158·1	5·2

Wie wir aus Tabelle 7 ersehen können, weichen die Druckänderungen pro 30 Min. bei Versuchen von annähernd gleichen Anfangsdrucken in maximo um 0·4 mm ab. Mithin sind die erhaltenen Resultate auf durchschnittlich 10% genau. Stellen wir die Ergebnisse der Tabelle 7 graphisch dar, so gelangen wir zu Fig. 6. In derselben sind die Reaktionsgeschwindigkeit als Abszisse und der mittlere Anfangsdruck des Versuches als Ordinate aufgetragen. Die Kurve beginnt mit einer geraden Linie, welche den Anfangspunkt des Koordinatensystems passiert. Analog zum oben Gesagten bedeutet sie einen Reaktionsverlauf erster Ordnung. Ist jedoch die Geschwindigkeit unabhängig von der Konzentration, so sprechen wir von einem Reaktionsverlauf „nullter Ordnung“: er wird durch eine gerade Linie gekennzeichnet, welche parallel zu der Ordinate verläuft; das ist der Fall beim letzten Stück unserer Kurve. Der allmähliche Übergang zwischen den beiden Geraden ist der geometrische Ort jener Versuche, welche nach einer scheinbaren Ordnung zwischen 0 und 1 verlaufen.

Mit der Erhöhung der Konzentration tritt, wie man sieht, eine Änderung der Reaktionsordnung ein, die Ordnungszahl sinkt mit steigendem Anfangsdruck von 1 auf 0. Der Grund für diese Tatsache konnte ungezwungen in der Beschaffenheit des Lichtfeldes gefunden werden, welche mit variierter Konzentration sich gleichfalls ändert. Bekanntlich wird durch die Konzentration der lichtabsorbierenden Molekülart die Reaktionsgeschwindigkeit nur dann

bestimmt, wenn das Lichtfeld praktisch bei Durchsetzung des Systems konstant bleibt. Das ist offenbar im geradlinigen Anfangsteil unserer Kurve in Fig. 6 der Fall, dagegen nicht mehr bei den höheren Drucken bzw. Konzentrationen des Formaldehyds. Bei hohen Konzentrationen derselben wird offenbar alles einfallende wirksame Licht verschluckt. Dann hängt bekanntlich die Zersetzungsgeschwindigkeit nicht mehr von der Konzentration, sondern nur von der Lichtstärke der Lampe

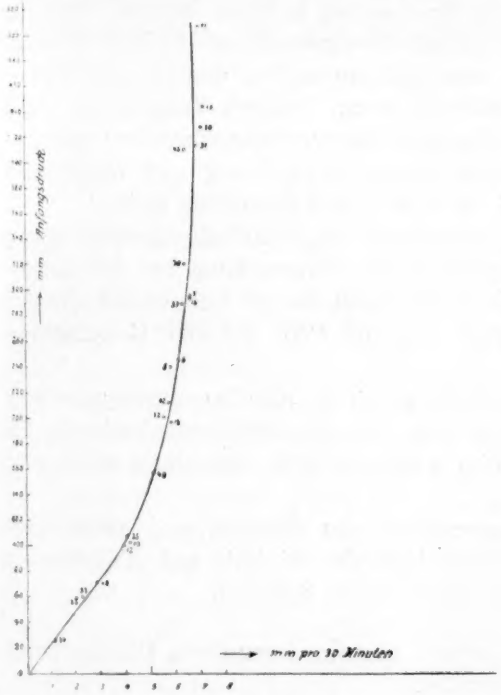


Fig. 6.

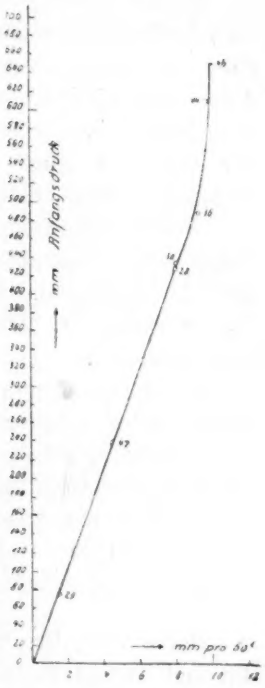


Fig. 7.

ab, wie der vertikale Teil der Kurve in Fig. 6 zeigt. Das gleiche Ergebnis erhielten wir mit hier nicht wiedergegebenen[1]) Versuchen in einer Röhre, welche ungefähr zehnmal kürzer als bei den Versuchen der Tabelle 7 war. Der grösseren Homogenität des Lichtfeldes entsprechend war hier das Gebiet der Proportionalität zwischen Formaldehyddruck und photochemischer Zersetzungsgeschwindigkeit ausgeprägter (vgl. Fig. 7) und erstreckte sich bis zu viel höheren Formaldehyddrucken.

[1]) Vgl. v. Goldberger, loc. cit., S. 53.

III. Zusammenfassung.

1. Es wurde Phosgen mit Wasserstoff gemischt mit dem Lichte des Quecksilberbogens bestrahlt und dabei ein weitgehender Umsatz nach den beiden hinter-aneinandergekoppelten Lichtreaktionen:

$$COCl_2 \rightleftarrows CO + Cl_2 \quad \text{und} \quad Cl_2 + H_2 = 2HCl$$

beobachtet. Die erwünschte Formaldehydbildung trat dagegen bei 10° C. nur in Spuren, bei 80° C. überhaupt nicht nachweisbar ein.

2. Zur Deutung letzterer Erscheinung konnten folgende Momente hervorgehoben werden: der primär im Gasraum sich bildende Formaldehyd unterliegt einerseits einer Polymerisation, andererseits wird er unter dem Einfluss des Lichtes zersetzt. Ersterer Vorgang hat einen negativen, letzterer einen positiven Temperaturkoeffizienten, was mit der Annahme einer primären Formaldehydbildung und nachheriger Zersetzung auch bei 80° C. in guter Übereinstimmung steht.

3. Die photochemische Zersetzung des Formaldehyddampfes wurde daher einer besonderen quantitativen Untersuchung bei 80° C. und 195° C. unterzogen. Es entstehen dabei in der Hauptsache CO und H_2, in geringerer Menge auch CO_2 und CH_4, bei 195° C. ausserdem feste Produkte.

4. Im homogenen Lichtfelde fanden wir eine Zersetzungsgeschwindigkeit erster kinetischer Ordnung, bei höheren Konzentrationen des Formaldehyds, bei denen alles wirksame Licht verschluckt wird, eine solche nullter Ordnung.

5. Über die Absorptionsspektren des flüssigen und gasförmigen Phosgens, sowie des Formaldehyddampfes bei 100° und 200° wurden auf photographischem Wege einige Daten ermittelt.

Herrn Prof. Dr. A. Reis sind wir für freundliche Mithilfe durch Rat und Tat zu Dank verpflichtet.

Diese Untersuchung wurde mit Hilfsmitteln der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Stiftung Heinrich Lanz, ausgeführt.

Karlsruhe, Technische Hochschule 1915.

Über die Berechnung der Arbeit chemischer Umsetzungen bei veränderlichen Konzentrationen.

Von

C. Frenzel.

(Aus dem physik.-chem. Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 3. 24.)

Für gewisse thermodynamische Betrachtungen war es mir erwünscht, die Arbeit kennen zu lernen, die eine homogene Reaktion bei fallenden Triebkräften zu leisten imstande ist. Geraume Zeit nach Durchführung dieser Berechnung sah ich jedoch, dass sich für vereinfachte Bedingungen ein Teil davon bereits in dem ausgezeichneten Lehrbuch von Küster und Thiel[1]) findet. Gleichwohl glaube ich meine Rechnungen wiedergeben zu sollen, da sie die Lösung der Frage ganz allgemein auf zwei voneinander unabhängigen Wegen ermöglichen und zu wohl weitaus einfacheren und übersichtlicheren Resultaten führen.

Die Reaktion sei wiedergegeben durch das Schema:

$$n_1 a_1 + n_2 a_2 + \ldots \rightleftarrows \nu_1 \alpha_1 + \nu_2 \alpha_2 + \ldots$$

Der gegebene Anfangszustand ist charakterisiert durch die Grössen:

Anfangskonzentrationen . .	$c_1 c_2 \ldots$	$\gamma_1 \gamma_2 \ldots$
Anfangspartialdrücke . . .	$p_1 p_2 \ldots$	$\pi_1 \pi_2 \ldots$
Zahl der Mole	$N_1 N_2 \ldots$	$\mathfrak{N}_1 \mathfrak{N}_2 \ldots$

Im Gleichgewicht sind:

die Konzentrationen . . .	$\bar{c}_1 \bar{c}_2 \ldots$	$\bar{\gamma}_1 \bar{\gamma}_2 \ldots$
die Partialdrücke	$\bar{p}_1 \bar{p}_2 \ldots$	$\bar{\pi}_1 \bar{\pi}_2 \ldots$
die Zahl der Mole. . . .	$\bar{N}_1 \bar{N}_2 \ldots$	$\bar{\mathfrak{N}}_1 \bar{\mathfrak{N}}_2 \ldots$

[1]) II. Bd., Heidelberg 1923, S. 1427.

Das Volum V soll dauernd konstant bleiben. Um den Fortgang der Reaktion zu messen, führen wir eine Grösse μ ein, welche definiert ist durch die Beziehungen:

$$\mu = \frac{c_1 - \bar{c}_1}{n_1} V = \frac{c_2 - \bar{c}_2}{n_2} V = \ldots = \frac{\bar{\gamma}_1 - \gamma_1}{\nu_1} V = \ldots;$$

beträgt der Umsatz der Molekülgattung a_1 gerade n_1, so ist

$$\mu = \frac{c_1 - \bar{c}_1}{n_1} V = \frac{N_1 - \bar{N}_1}{n_1} = 1$$

usw., d. h. es ist in diesem Falle Umsetzung im Betrage einer Formelgleichung erfolgt.

Von den beiden früher angedeuteten Wegen schliesst sich der erste eng an den berühmten van't Hoffschen Beweis an, mit dem Unter-

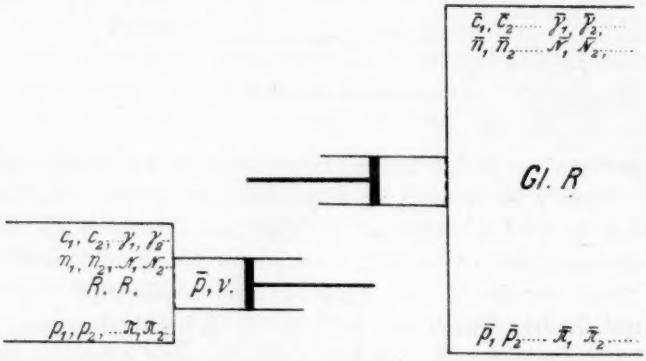


Fig. 1.

schiede nur, dass der sogenannte Reaktionsraum entsprechend klein zu denken ist. Der Gleichgewichtsraum dagegen soll wie bei van't Hoff so gross sein, dass die in ihm vorhandenen Konzentrationen keine merkliche Veränderung erfahren. Er weist die Stoffe in Konzentrationen auf, die sich bis zum vollständigen Ablauf des Vorganges einstellen.

Die Verhältnisse seien durch die Fig. 1, die alles Wünschenswerte enthält, klar vor Augen geführt.

Der Prozess soll nun in folgender Weise durchgeführt werden:

1. Es werden dem Reaktionsraum (R.R.) durch Stempel, Kolben und halbdurchlässige Membran soviele Moleküle a_1 entzogen, dass ihre Konzentration im R.R. auf $\bar{c}_1$, ihr Partialdruck auf $\bar{p}_1$ sinkt. Dabei treten $N_1 - \bar{N}_1$ Moleküle a_1 aus dem R.R. in den Kolben und es wird Arbeit geleistet im Betrage von

$$\int_{p_1}^{\bar{p}_1} p \cdot dv = N_1 R T \cdot \ln \frac{c_1}{\bar{c}_1} .$$

2. Die in den Kolben gelangten $N_1 - \bar{N}_1 = \mu n_1$ Mole a_1, welche sich auf dem Drucke $\bar{p}_1$ befinden, können bei diesem Druck dem Gleichgewichtsraum einverleibt werden, was die Leistung von äusserer Arbeit erfordert:

$$-(N_1 - \bar{N}_1) RT = -\mu n_1 RT.$$

3. Dem Gl.R. werden bei dem konstanten Druck $\bar{\pi}_1$ soviel Moleküle α_1 entzogen, als notwendig ist, um im R.R. die Konzentration dieser Molekülgattung von γ_1 auf $\bar{\gamma}_1$ zu bringen, da

$$\frac{(\bar{\gamma}_1 - \gamma_1) V}{\nu_1} = \mu$$

ist, so handelt es sich um $\mu \nu_1$ Mole, der dabei erzielte Arbeitsgewinn beträgt

$$\mu \nu_1 RT.$$

4. Diese $\mu \nu_1$ Mole α_1 werden auf den Partialdruck dieser Molekülgattung im R.R. (π, π_1) gebracht, was mit einer Arbeitsleistung im Betrage von

$$\mu \nu_1 RT \cdot \ln \frac{\bar{\pi}_1}{\pi_1}$$

verbunden ist.

5. Schliesslich wird diese Menge mit Stempel und Kolben in den R.R. eingeführt, wodurch $\mathfrak{N}_1 + \mu \nu_1$ Mole von π_1 auf den höheren Druck $\bar{\pi}_1$ gebracht werden; die Arbeitsleistung beläuft sich auf

$$(\mathfrak{N}_1 + \mu \nu_1) RT \cdot \ln \frac{\pi_1}{\bar{\pi}_1} .$$

Dehnt man nun auf alle Molekülgattungen aus, so erhält man:

$$A = \Sigma N RT \cdot \ln \frac{c}{\bar{c}} - \Sigma \mu n RT + \Sigma \mu \nu RT + \Sigma \mu \nu RT \cdot \ln \frac{\bar{\pi}}{\pi}$$

$$+ \Sigma (\mathfrak{N} + \mu \nu) RT \cdot \ln \frac{\pi}{\bar{\pi}} .$$

Nimmt man die notwendigen Kürzungen vor und führt durchwegs Konzentrationen ein, so ergibt sich:

$$A = RT \Sigma N \cdot \ln \frac{c}{\bar{c}} + RT \Sigma \mathfrak{N} \cdot \ln \frac{\gamma}{\bar{\gamma}} - \mu RT (\Sigma n - \Sigma \nu)$$

oder

$$A = RT \cdot \ln \frac{c_1^{N_1} c_2^{N_2} \dots \gamma_1^{\mathfrak{N}_1} \gamma_2^{\mathfrak{N}_2} \dots}{\bar{c}_1^{N_1} \bar{c}_2^{N_2} \dots \bar{\gamma}_1^{\mathfrak{N}_1} \bar{\gamma}_2^{\mathfrak{N}_2} \dots} - \mu RT (\Sigma n - \Sigma \nu),$$

wofür sich, da

$$c_1 = \frac{N_1}{V} \dots \gamma_1 = \frac{\mathfrak{N}_1}{V} \dots$$

auch schreiben lässt:

$$A = RT \cdot \ln \frac{N_1^{\mathfrak{N}_1} N_2^{\mathfrak{N}_2} \dots \mathfrak{N}_1^{\mathfrak{N}_1} \mathfrak{N}_2^{\mathfrak{N}_2} \dots}{\bar{N}_1^{\mathfrak{N}_1} \bar{N}_2^{\mathfrak{N}_2} \dots \bar{\mathfrak{N}}_1^{\mathfrak{N}_1} \bar{\mathfrak{N}}_2^{\mathfrak{N}_2} \dots} - \mu RT(\Sigma n - \Sigma \nu).$$

Die Unterschiede gegenüber der Formel, die sich auf den Umsatz einer Formelgleichung bei konstanten Konzentrationen bezieht, tritt deutlich hervor; insbesondere fällt es auf, dass in dem Ausdrucke die Gleichgewichtskonstante nicht vorkommt; es lässt sich jedoch das Massenwirkungsgesetz, das van't Hoff im engen Anschluss an seinen Prozess hergeleitet hat, auch ohne weiteres hier beweisen.

Zu diesem Zwecke nehmen wir einen Gl.R. mit anderen Konzentrationen $\bar{\bar{c}}_1, \bar{\bar{c}}_2 \dots \bar{\bar{\gamma}}_1, \bar{\bar{\gamma}}_2 \dots$ an; die Grössen $\bar{c}_1 \dots \bar{\gamma}_1 \dots$ bedeuten so wie früher die Konzentrationen, welche sich bei vollständigem Ablauf der Reaktion einstellen.

Man denke sich nun folgende Vorgänge verwirklicht:

1. Entziehung von N_1 Molekülen a_1 unter Verminderung des Druckes von p_1 auf $\bar{p}_1$

$$N_1 N_1 RT \cdot \ln \frac{p_1}{\bar{p}_1} .$$

2. Überführung der ausgetretenen μn_1 Mole auf den Druck $\bar{\bar{p}}_1$

$$\mu n_1 RT \cdot \ln \frac{\bar{p}_1}{\bar{\bar{p}}_1} .$$

3. Überführung dieser μn_1 Mole vom Druck $\bar{\bar{p}}_1$ in den Gl.R.

$$- \mu n_1 RT.$$

4. Dem Gl.R. werden $\mu \nu_1$ Mole α_1 beim Drucke $\bar{\bar{\pi}}_1$ entzogen

$$\mu \nu_1 RT.$$

5. Überführung derselben auf den Druck π_1

$$\mu \nu_1 RT \cdot \ln \frac{\bar{\bar{\pi}}_1}{\pi_1} .$$

6. $\mathfrak{N}_1 + \mu \nu_1$ Mole werden von dem Drucke π_1 auf $\bar{\pi}_1$ gebracht

$$(\mathfrak{N}_1 + \mu \nu_1) RT \cdot \ln \frac{\pi_1}{\bar{\pi}_1} .$$

Dehnt man nun auf alle Molekülgattungen aus und führt die Konzentrationen ein, so ergibt sich:

$$A = RT\Sigma N \cdot \ln \frac{c}{\bar{c}} + RT\Sigma\mathfrak{N} \cdot \ln \frac{\gamma}{\bar{\gamma}} - \mu RT(\Sigma n - \Sigma\nu)$$
$$+ \mu RT\Sigma n \cdot \ln \frac{\bar{c}}{\bar{\bar{c}}} + \mu RT\Sigma\nu \cdot \ln \frac{\bar{\gamma}}{\bar{\bar{\gamma}}} \cdot$$

Vergleicht man mit dem früher erhaltenen Ausdruck für A, so sieht man sofort, dass die beiden letzten Glieder der vorstehenden Formel den Wert Null ergeben müssen, dass also

$$\frac{\bar{c}_1^{n_1} \cdot \bar{c}_2^{n_2} \ldots}{\bar{\gamma}_1^{\nu_1} \cdot \bar{\gamma}_2^{\nu_2} \ldots} = \frac{\bar{\bar{c}}_1^{n_1} \cdot \bar{\bar{c}}_2^{n_2} \ldots}{\bar{\bar{\gamma}}_1^{\nu_1} \cdot \bar{\bar{\gamma}}_2^{\nu_2} \ldots} = K$$

konstant ist.

Ein gewisses Interesse bietet die Berechnung der Arbeit für die Umsetzung $\mu = 1$, wodurch sich ein Vergleich mit der van't Hoffschen Formel ergibt. Geht man zu diesem Zweck von dem Ausdruck aus, der für die Arbeitsleistung bis zum Gleichgewicht abgeleitet wurde:

$$A = RT \cdot \ln \frac{N_1^{N_1} \ldots \mathfrak{N}_1^{\mathfrak{N}_1} \ldots}{\bar{N}_1^{N_1} \ldots \bar{\mathfrak{N}}_1^{\mathfrak{N}_1} \ldots} - \mu RT(\Sigma n - \Sigma\nu)$$

und berechnet die Arbeit A', die sich ergibt, wenn man von zusammengehörigen Molekülzahlen ausgeht, die „auf dem Wege zum Gleichgewicht gelegen sind“ ($N_1' \ldots \mathfrak{N}_1' \ldots$), so erhält man

$$A' = RT \cdot \ln \frac{N_1'^{N_1'} \ldots \mathfrak{N}_1'^{\mathfrak{N}_1'} \ldots}{\bar{N}_1^{N_1'} \ldots \bar{\mathfrak{N}}_1^{\mathfrak{N}_1'} \ldots} - \mu' RT(\Sigma n - \Sigma\nu).$$

Es ist daher nach einfachen Umformungen:

$$A - A' = RT \cdot \ln \frac{N_1^{N_1} \ldots \mathfrak{N}_1^{\mathfrak{N}_1} \ldots}{N_1'^{N_1'} \ldots \mathfrak{N}_1'^{\mathfrak{N}_1'} \ldots} - RT \cdot \ln \frac{\bar{N}_1^{N_1} \ldots \bar{\mathfrak{N}}_1^{\mathfrak{N}_1} \ldots}{\bar{N}_1^{N_1'} \ldots \bar{\mathfrak{N}}_1^{\mathfrak{N}_1'} \ldots}$$
$$- (\mu - \mu') RT(\Sigma n - \Sigma\nu).$$

Für $\mu - \mu' = 1$ folgt $N_1 - N_1' = n_1 \ldots \mathfrak{N}_1 - \mathfrak{N}_1' = \nu_1 \ldots$, daher

$$A - A' = A_{\mu=1} = RT \cdot \ln \frac{N_1^{N_1} \ldots \mathfrak{N}_1^{\mathfrak{N}_1} \ldots}{N_1'^{N_1'} \ldots \mathfrak{N}_1'^{\mathfrak{N}_1'} \ldots}$$
$$- RT \cdot \ln \frac{\bar{N}_1^{n_1} \cdot \bar{N}_2^{n_2}}{\bar{\mathfrak{N}}_1^{\nu_1} \cdot \bar{\mathfrak{N}}_2^{\nu_2}} - RT(\Sigma n - \Sigma\nu).$$

Geht man schliesslich zu den Konzentrationen über, so sieht man leicht, dass dies ohne Änderung der Form geschehen kann, weil zu dem ersten Ausdruck hinzukommt:

$$+ \ln V^{\Sigma N' + \Sigma\mathfrak{N}' - \Sigma N - \Sigma\mathfrak{N}} = \ln V^{\Sigma\nu - \Sigma n},$$

zu dem zweiten

$$- \ln V^{\Sigma\nu - \Sigma n}.$$

Man erhält daher:

$$A_{\mu=1} = RT \cdot \ln \frac{c_1^{N_1} \dots \gamma_1^{\mathfrak{N}_1} \dots}{c_1'^{N_1'} \dots \gamma_1'^{\mathfrak{N}_1'} \dots} - RT \cdot \ln K - RT(\Sigma n - \Sigma \nu),$$

wobei

$$c_1 - c_1' = \frac{n_1}{V} \dots \gamma_1' - \gamma_1 = \frac{\nu_1}{V} \dots \text{ ist.}$$

Es mag noch ein Ausdruck für die Arbeit bis zum Gleichgewicht abgeleitet werden, wenn $N_1 = n_1 \dots \mathfrak{N}_1 = \nu_1 \dots$ ist. Man erhält dann, da

$$\frac{(c_1 - \bar{c}_1)V}{n_1} = \mu, \; \bar{c}_1 = c_1 - \frac{\mu}{V} n_1$$

und

$$\frac{(\bar{\gamma}_1 - \gamma_1)V}{\nu_1} = \mu, \; \bar{\gamma}_1 = \gamma_1 + \frac{\mu}{V} \nu_1,$$

ferner

$$\ln \frac{c_1}{\bar{c}_1} = \ln \frac{c_1}{c_1 - \frac{\mu}{V} n_1} = \ln \frac{1}{1-\mu}$$

und

$$\ln \frac{\gamma_1}{\bar{\gamma}_1} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_1 + \frac{\mu}{V} \nu_1} = \ln \frac{1}{1+\mu}$$

ist, die Gleichung:

$$A = -RT\Sigma n \cdot \ln(1-\mu) - RT\Sigma\nu \cdot \ln(1+\mu) - \mu RT(\Sigma n - \Sigma\nu)\,[1].$$

Bei allen bisherigen Ableitungen ist vorausgesetzt, dass das Volumen dauernd gleich bleibt; es sei nun auch die Arbeit berechnet für den Fall, dass der äussere Druck sich nicht ändert.

Die Anfangsbedingungen seien:
die Molekülzahlen: N_1, $N_2 \dots \mathfrak{N}_1$, $\mathfrak{N}_2 \dots$, Druck: P, Volum V.

Nach Ablauf bis zum Gleichgewicht unter konstantem Druck seien: die Molekülzahlen: $\overline{N}_1$, $\overline{N}_2 \dots \overline{\mathfrak{N}}_1$, $\overline{\mathfrak{N}}_2 \dots$, Druck: P, Volum V'. Die Grösse

$$\mu = \frac{N_1 - \overline{N}_1}{n_1} = \dots = \frac{\mathfrak{N}_1 - \overline{\mathfrak{N}}_1}{\nu_1}$$

messe wieder den Fortgang des Prozesses.

Um auf frühere Beziehungen zu kommen, denke man sich das Ausgangsgemisch zunächst auf das Volum V' gebracht, welches einem Drucke P' entspricht. Dann gilt:

[1] Diese Gleichung ist identisch mit der von Thiel (loc. cit.) abgeleiteten, wenn man in dieser Gleichung für Φc_0 und K die Werte und weiter μ für x_∞, Σn für m und $\Sigma\nu$ für n einsetzt.

$$PV = (\Sigma N + \Sigma \mathfrak{N}) RT$$

$$PV' = (\Sigma \overline{N} + \Sigma \overline{\mathfrak{N}}) RT = [\Sigma(N - \mu n) + \Sigma(\mathfrak{N} + \mu \nu)] RT$$

$$= [(\Sigma N + \Sigma \mathfrak{N}) - \mu(\Sigma n - \Sigma \nu)] RT$$

$$V : V' = (\Sigma N + \Sigma \mathfrak{N}) : (\Sigma N + \Sigma \mathfrak{N}) - \mu(\Sigma n - \Sigma \nu)$$

$$= \quad a \quad : \quad b$$

Bringt man nun das ursprüngliche Gemisch von dem Volumen V auf V', so ergibt dies eine Arbeitsleistung im Betrage von:

$$aRT \int_V^{V'} \frac{dV}{V} = aRT \cdot \ln \frac{V'}{V} = aRT \cdot \ln \frac{b}{a} .$$

Durch diese Volumänderung sind die ursprünglichen Partialdrücke $p_1, p_2, \ldots \pi_1, \pi_2, \ldots$ geändert worden in $p_1', p_2', \ldots \pi_1', \pi_2', \ldots$ und es bestehen die einfachen Beziehungen:

$$p_1 = \frac{N_1 RT}{V} \cdots \pi_1 = \frac{\mathfrak{N}_1 RT}{V} \cdots$$

$$p_1' = \frac{N_1 RT}{V'} \cdots \pi_1' = \frac{\mathfrak{N}_1 RT}{V'} \cdots ,$$

daher:

$$p' = p_1 \frac{V}{V'} = p_1 \frac{a}{b} \cdots \pi_1' = \pi_1 \frac{V}{V'} = \pi_1 \frac{a}{b} \cdots$$

Denkt man sich die Reaktion bei dem konstanten Volum V' ablaufend, wobei sich schliesslich der ursprüngliche Druck P herstellen muss, so ist:

$$A' = RT \cdot \ln \frac{p_1'^{N_1} \cdot p_2'^{N_2} \ldots \pi_1'^{\mathfrak{N}_1} \cdot \pi_2'^{\mathfrak{N}_2} \ldots}{\bar{p}_1^{N_1} \cdot \bar{p}_2^{N_2} \ldots \bar{\pi}_1^{\mathfrak{N}_1} \cdot \bar{\pi}_2'^{\mathfrak{N}_2} \ldots} - \mu RT(\Sigma n - \Sigma \nu),$$

wenn $\bar{p}_1 \ldots \bar{\pi}_1 \ldots$ die Partialdrücke im Gleichgewicht bedeuten.

Setzt man die Werte für $p_1' \ldots \pi_1' \ldots$ ein, so erhält man:

$$A' = RT \cdot \ln \frac{p_1^{N_1} \cdot p_2^{N_2} \ldots \pi_1^{\mathfrak{N}_1} \cdot \pi_2^{\mathfrak{N}_2} \ldots}{\bar{p}_1^{N_1} \cdot \bar{p}_2^{N_2} \ldots \bar{\pi}_1^{\mathfrak{N}_1} \cdot \bar{\pi}_2^{\mathfrak{N}_2} \ldots} \cdot \left(\frac{a}{b}\right)^{\Sigma N + \Sigma \mathfrak{N}} - \mu RT(\Sigma n - \Sigma \nu).$$

Dazu kommt noch die Arbeitsleistung für die zu Anfang vorgenommene Volumänderung; es ist daher schliesslich

$$A = A' + aRT \cdot \ln \frac{b}{a} = RT \cdot \ln \frac{p_1^{N_1} \cdot p_2^{N_2} \ldots \pi_1^{\mathfrak{N}_1} \cdot \pi_2^{\mathfrak{N}_2} \ldots}{\bar{p}_1^{N_1} \cdot \bar{p}_2^{N_2} \ldots \bar{\pi}_1^{\mathfrak{N}_1} \cdot \bar{\pi}_2^{\mathfrak{N}_2} \ldots} - \mu RT(\Sigma n - \Sigma \nu),$$

in welchem Ausdruck man natürlich die Partialdrücke durch die Konzentrationen ersetzen kann.

Es werde nun auch die Berechnung der Arbeit bei abnehmenden Konzentrationen und konstantem Volum auf dem zweiten der eingangs angeführten Wege vorgenommen.

Den Ausgangspunkt bildet der van't Hoffsche Ausdruck:

$$A_0 = RT \cdot \ln \frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \dots}{\gamma_1^{\nu_1} \cdot \gamma_2^{\nu_2} \dots} - RT \cdot \ln \frac{\bar{c}_1^{n_1} \cdot \bar{c}_2^{n_2} \dots}{\bar{\gamma}_1^{\nu_1} \cdot \bar{\gamma}_2^{\nu_2} \dots},$$

welcher die Arbeitsleistung bei der Umsetzung $\mu = 1$ wiedergibt; für eine unendlich kleine Umsetzung erhält man $A_0 d\mu$.

Da nun weiter nach der Definition

$$d\mu = -\frac{dc_1}{n_1} V = -\frac{dc_2}{n_2} V = \dots = \frac{d\gamma_1}{\nu_1} V = \dots$$

ist

$$A_0 d\mu = -RT \left\{ n_1 \cdot \ln \frac{c_1}{\bar{c}_1} \cdot \frac{dc_1}{n_1} V + n_2 \cdot \ln \frac{c_2}{\bar{c}_2} \cdot \frac{dc_2}{n_2} V + \dots \right\}$$

$$- RT \left\{ \nu_1 \cdot \ln \frac{\gamma_1}{\bar{\gamma}_1} \cdot \frac{d\gamma_1}{\nu_1} V + \dots \right\}$$

$$= RTV \left\{ \ln \frac{\bar{c}_1}{c_1} \cdot dc_1 + \ln \frac{\bar{c}_2}{c_2} \cdot dc_2 + \dots \ln \frac{\bar{\gamma}_1}{\gamma_1} \cdot d\gamma_1 + \dots \right\}.$$

Daher

$$A = -RTV \left\{ \int_{c_1}^{\bar{c}_1} \ln \frac{c_1}{\bar{c}_1} dc_1 + \dots + \int_{\gamma_1}^{\bar{\gamma}_1} \ln \frac{\gamma_1}{\bar{\gamma}_1} d\gamma_1 + \dots \right\}.$$

Die Integration dieses Ausdruckes liefert nach Vornahme der nötigen Kürzungen:

$$A = RTV \left\{ \Sigma c \cdot \ln \frac{c}{\bar{c}} + \Sigma \gamma \cdot \ln \frac{\gamma}{\bar{\gamma}} - \Sigma (c - \bar{c}) - \Sigma (\gamma - \bar{\gamma}) \right\}.$$

Da nun

$$c_1 = \frac{N_1}{V} \dots \gamma_1 = \frac{\mathfrak{N}_1}{V} \quad \text{und} \quad c_1 - \bar{c}_1 = \frac{n_1 \mu}{V} \dots \bar{\gamma}_1 - \gamma_1 = \frac{\nu_1 \mu}{V}$$

ist, so erhält man schliesslich wie früher

$$A = RT \cdot \ln \frac{c_1^{N_1} \cdot c_2^{N_2} \dots \gamma_1^{\mathfrak{N}_1} \cdot \gamma_2^{\mathfrak{N}_2} \dots}{\bar{c}_1^{N_1} \cdot \bar{c}_2^{N_2} \dots \bar{\gamma}_1^{\mathfrak{N}_1} \cdot \bar{\gamma}_2^{\mathfrak{N}_2} \dots} - RT\mu(\Sigma n - \Sigma \nu).$$

Es seien nun noch einige Beziehungen hervorgehoben, die sich aus dieser Ableitung nicht unmittelbar ersehen lassen. Differenziert man in der Formel für die Arbeit bis zum Gleichgewicht, die nun zum Unterschied von derjenigen für $\mu = 1$ bei konstanten Konzentrationen mit dem Buchstaben A_μ bezeichnet werden möge, den Ausdruck

$$\ln \bar{c}_1^{N_1} \dots \bar{\gamma}_1^{\mathfrak{N}_1}$$

nach μ, so erhält man die Gleichgewichtskonstante.

Es ist

$$\frac{d \ln \bar{c}_1^{N_1} \dots \bar{\gamma}_1^{\mathfrak{N}_1} \dots}{d\mu} = \frac{dN_1}{d\mu} \cdot \ln \bar{c}_1 + \dots + \frac{d\mathfrak{N}_1}{d\mu} \cdot \ln \bar{\gamma}_1 + \dots$$

und da $dN_1 = n_1 d\mu \ldots - dN_1 = \nu_1 d\mu$, so ergibt sich

$$\frac{d \ln \bar{c}_1^{N_1} \ldots \bar{\gamma}_1^{\mathfrak{N}_1} \ldots}{d\mu} = \ln \frac{\bar{c}_1^{n_1} \ldots}{\bar{\gamma}_1^{\nu_1} \ldots} = \ln K.$$

Es ist daher

$$\frac{d^2 \ln \bar{c}_1^{N_1} \ldots \bar{\gamma}_1^{\mathfrak{N}_1} \ldots}{d\mu^2} = \frac{d \ln K}{d\mu} = 0.$$

Differenziert man das erste Glied in dem Ausdruck für A_μ nach μ, so muss man natürlich den ersten Teil des van't Hoffschen Ausdruckes vermehrt um $(\Sigma n - \Sigma \nu)$ erhalten. Direkt ergibt sich:

$$d \ln \frac{c_1^{N_1} \ldots \gamma_1^{\mathfrak{N}_1} \ldots}{d\mu} = d\{N_1 \cdot \ln c_1 + \ldots + \mathfrak{N}_1 \cdot \ln \gamma_1 + \ldots\}.$$

Da nun

$$\frac{d(N_1 \ln c_1)}{d\mu} = \frac{dN_1}{d\mu} \cdot \ln c_1 + \frac{N_1}{d\mu} \cdot \frac{dc_1}{c_1} = n_1 \cdot \ln c_1 + N_1 \cdot \frac{n_1}{N_1}$$

und

$$\frac{d(\mathfrak{N}_1 \cdot \ln \gamma_1)}{d\mu} = \frac{d\mathfrak{N}_1}{d\mu} \cdot \ln \gamma_1 + \frac{\mathfrak{N}_1}{d\mu} \cdot \frac{d\gamma_1}{\gamma_1} = -\nu_1 \ln \gamma_1 - \mathfrak{N}_1 \frac{\nu_1}{\mathfrak{N}_1}$$

ist, so erhält man

$$\frac{d \ln c_1^{N_1} \ldots \gamma_1^{\mathfrak{N}_1} \ldots}{d\mu} = \ln \frac{c_1^{n_1} \ldots}{\gamma_1^{\nu_1} \ldots} + (\Sigma n - \Sigma \nu).$$

Differenziert man noch einmal nach μ, so ergibt sich:

$$\frac{d^2 \ln c_1^{N_1} \ldots \gamma_1^{\mathfrak{N}_1} \ldots}{d\mu^2} = \frac{d}{d\mu} \ln \frac{c_1^{n_1} \ldots}{\gamma_1^{\nu_1} \ldots} = \frac{n_1}{d\mu} \cdot \frac{dc_1}{c_1} + \ldots - \frac{\nu_1}{d\mu} \cdot \frac{d\gamma_1}{\gamma_1} \ldots$$

und da

$$\frac{dc_1}{c_1} = \frac{n_1}{N_1} d\mu \ldots \frac{d\gamma_1}{\gamma_1} = -\frac{\nu_1}{\mathfrak{N}_1} d\mu$$

ist, so resultiert:

$$\frac{d}{d\mu} \ln \frac{c_1^{n_1} \ldots}{\gamma_1^{\nu_1} \ldots} = \frac{n_1^2}{N_1} + \ldots + \frac{\nu_1^2}{\mathfrak{N}_1} + \ldots$$

Geht man nun von dem van't Hoffschen Ausdruck aus

$$A = RT \cdot \ln \frac{c_1^{n_1} \ldots}{\gamma_1^{\nu_1} \ldots} - RT \cdot \ln K = RT \cdot \ln \xi - RT \cdot \ln K$$

und verzeichnet in einem Koordinatensystem die Werte von A als Ordinaten und diejenigen von μ als Abszissen, so ist

$$\frac{dA}{d\mu} = RT \cdot \frac{d \ln \xi}{d\mu} = RT \left(\frac{n_1^2}{N_1} + \ldots + \frac{\nu_1^2}{\mathfrak{N}_1} + \ldots \right)$$

die Richtungstangente der A-Kurve.

Für die folgende Zeichnung darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass bei dieser graphischen Darstellung $d\mu$ notwendig das entgegengesetzte Vorzeichen erhalten muss wie früher, da die Reaktion mit fallendem $d\mu$ sich dem Gleichgewicht nähert; dadurch wird $d \ln \xi$ immer dasselbe Vorzeichen haben wie $d\mu$. Überdies ist zu beachten, dass $\mu = 0$ (Ursprung des Systems) nicht etwa mit der Gleichgewichtslage zusammenfällt, sondern mit dem vollständigen Ablauf der Reaktion nach links.

Man sieht leicht, dass der Ausdruck

$$\frac{d \ln \xi}{d\mu} = \frac{n_1^2}{N_1} + \ldots + \frac{\nu_1^2}{\mathfrak{N}_1} + \ldots$$

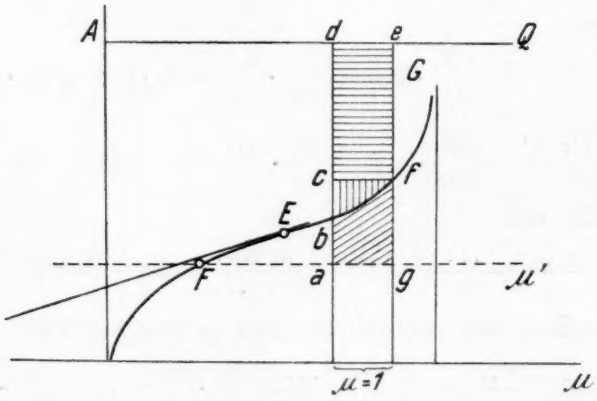


Fig. 2.

jedesmal unendlich gross wird, wenn eine Molekülgattung vollständig verbraucht ist. Geht man also von einem ganz bestimmten Gemisch aus, und nur auf ein solches kann sich wie ersichtlich die Darstellung beziehen, so hat die A-Kurve zu Anfang und zu Ende eine auf der Abszissenachse senkrecht stehende Tangente. Weiter ist ohne weiteres zu erkennen, dass der Ausdruck für die Richtungstangente durch ein Minimum hindurchgeht (Punkt E), wenn derjenige Ausgangsstoff von dem die kleinste Menge vorhanden ist (bzw. umgesetzt werden kann), gerade zur Hälfte verbraucht ist. Dieser Punkt ist für die A-Kurve ein Wendepunkt (Fig. 2).

Es braucht wohl kaum besonders hervorgehoben zu werden, dass bei dieser Darstellung auf die Gleichgewichtslage keine Rücksicht genommen ist; will man sie hervortreten lassen, so hätte man die μ-Achse mehr oder weniger weit nach oben verschoben zu denken und es wird

dann im speziellen Fall (gestrichelte Linie) nur ein Teilstück (GEF) als freiwillig verlaufende Reaktion anzusehen sein.

Betrachtet man etwa das Schema:

$$a_1 + a_2 = \alpha_1 + \alpha_2 \quad \text{also} \quad n_1 = n_2 = \nu_1 = \nu_2 = 1$$

und es seien die Anfangsbedingungen:

$$N_1 = 10,\ N_2 = 9,\ \mathfrak{N}_1 = 0,\ \mathfrak{N}_2 = 3,$$

so ist hier die Tangente senkrecht auf der μ-Achse, also $+\infty$. Denkt man nun die Reaktion ablaufend, so erhält man für die folgenden Zwischenstadien die in Tabelle 1 rechts verzeichneten Werte für die Tangente.

Tabelle 1.

N_1	N_2	$\mathfrak{N}_1$	$\mathfrak{N}_2$	Tangente
9	8	1	4	1·49
8	7	2	5	0·968
7	6	3	6	0·809
6	5	4	7	0·759
$5^1/_2$	$4^1/_2$	$4^1/_2$	$7^1/_2$	0·759
5	4	5	8	0·775
4	3	6	9	0·861
3	2	7	10	1·076
2	1	8	11	1·72
1	0	9	12	∞

Für das oft vorkommende Schema:

$$2a_1 + a_2 = 2\alpha_1, \quad \text{also} \quad n_1 = 2,\ n_2 = 1,\ \nu_1 = 2$$

ergeben sich bei einer ursprünglichen Zusammensetzung von

$$N_1 = 10,\ N_2 = 8,\ \mathfrak{N}_1 = 0$$

für die Tangente die in Tabelle 2 verzeichneten Werte. Der konstante Faktor RT ist in beiden Fällen bei der Berechnung der Tangente ausser acht gelassen worden.

Tabelle 2.

N_1	N	$\mathfrak{N}_1$	Tangente
10	8	0	∞
8	7	2	2·643
6	6	4	1·833
5	$5^1/_2$	5	1·781
4	5	6	1·866
2	4	8	2·75
0	3	10	∞

Die Fläche unterhalb der Kurve bis zur μ-Achse bedeutet offenbar die gesamte Arbeit $A_\mu = \int_{\mu_0}^{\mu} A d\mu$, wenn sich μ auf die Anfangsbedingungen und μ_0 auf das Gleichgewicht bezieht. Für $\mu = 1$ (siehe Fig. 2) ergeben sich dann folgende einfache Beziehungen:

cfag stellt die van't Hoffsche Arbeit dar, wenn die Konzentrationen des Punktes *g* aufrecht erhalten werden.

bagf ist die Arbeit für die Umsetzung $\mu = 1$ bei abnehmenden Konzentrationen.

Zieht man nun noch die mit *Q* bezeichnete Linie, deren konstante Ordinate die Wärmetönung der Reaktion für $\mu = 1$ bedeutet, so ist

$$defc = -\frac{dA}{dT} T = ST,$$

$$defb = -\frac{dA_\mu}{dT} T = S_\mu T \quad \text{und daher}$$

bcf die Differenz der mit der Temperatur multiplizierten Entropien $(S - S_\mu) T$ bei unveränderlichen und veränderlichen Konzentrationen.

Nachschrift: Erst während des Korrekturlesens erhalte ich Kenntnis von einer überaus wertvollen Arbeit R. Wegscheiders [1], in der er dartut, dass Thiels Gleichung sich aus sehr allgemeinen Ansätzen herleiten lässt, die er schon im Jahre 1912 [2] gemacht hat. Das muss natürlich auch für die hier aufgestellten Formeln gelten; der Wert ihrer einfachen Herleitung ohne Benutzung der Planckschen Funktionen dürfte dadurch nicht beeinträchtigt werden.

[1] Monatsh. f. Chemie **44**, Heft 7 und 8 (1924), ausgegeben am 5. Mai 1924.

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 223 (1912).

Über die Elektrolyse von Kalium-Natriumlegierungen.

Von

Robert Kremann und Rudolf Gruber v. Rehenburg.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 3. 24.)

In einer Reihe von Mitteilungen[1]) hat der eine von uns mit einer Reihe von Mitarbeitern festgestellt, dass es unter Wahl geeigneter Stromdichtebedingungen gelingt, in Metallegierungen im geschmolzenen Zustande Elektrolyseneffekte unter erheblichen Konzentrationsverschiebungen festzustellen.

Bezeichnet man als Elektrolyseneffekt den maximalen perzentuellen Unterschied in der Zusammensetzung der Legierung am Anoden- und Kathodenteil nach der Elektrolyse, so lässt sich behaupten, dass derselbe ein Kompromiss zweier inverser Faktoren ist, der eine Konzentrationsverschiebung bedingenden Wirkung des Potentialgefälles und der einen Konzentrationsausgleich anstrebenden Rückdiffusion. Es ergab sich, dass bei geeigneten Stromdichte- und Temperaturbedingungen die Elektrolyseneffekte mit steigender Stromdichte zunehmen und sich einem Grenzwert nähern.

So entsprechen beispielsweise bei der Elektrolyse einer Legierung von:

Zn und *Sb* mit 61% *Sb* bei 620°, bei der *Sb* sich zur Anode verschiebt, einer Stromdichte von 7·6 Amp./qmm ein Effekt von 75% *Sb*,

Bi und *Pb* mit 42% *Pb* bei 240°, bei der *Bi* sich zur Anode verschiebt, einer Stromdichte von 10 Amp./qmm ein Effekt von 42% *Pb*,

[1]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie 1923 u. 1924.

Na und *Hg* mit 33% *Na* bei 240°, bei der sich *Hg* zur Anode verschiebt, einer Stromdichte von 7 Amp./qmm ein Effekt von 9% *Na* u. a. m.

Im festen Zustande, auch im Temperaturgebiete des Platzwechsels, ist ein solcher Effekt praktisch nicht zu beobachten.

Bei den bisher untersuchten Legierungen war also stets eine relativ höhere Temperatur, je nach dem untersuchten Legierungspaar, notwendig.

Es schien da einmal von Interesse, ein Legierungspaar zu wählen, das schon bei Zimmertemperatur flüssig war. Als solches kam vor allem das System *K—Na* in Betracht. Dieses System war aber auch deshalb in bezug auf Untersuchung des Auftretens eines Elektrolyseneffektes von Interesse, weil die beiden Metalle in polarer Hinsicht einander recht nahe stehen. Tatsächlich ergab sich, dass eine Elektrolyse in dem Sinne eintritt, dass eine Anreicherung des *Na* an der Anode bzw. Verarmung an der Kathode stattfindet.

Der Nachweis wurde in der Weise erbracht, dass eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige *K—Na*-Legierung mit etwa 70% Kalium, die also nach ihrer Zusammensetzung der eutektischen ziemlich nahe kommt, in starkwandigen Glaskapillaren der Elektrolyse unterworfen und nach der Beendigung des Versuches die Zusammensetzung der Legierung stückweise längs des Rohres bestimmt wurde.

Die Legierung wurde durch Zusammenschmelzen der berechneten Metallmengen in einer neutralen (CO_2) Atmosphäre hergestellt und unter Petroleum aufbewahrt. Ein Zusammenschmelzen unter Petroleum erwies sich als nicht günstig.

Die verwendeten Glaskapillaren waren starkwandig, hatten um 1 Millimeter sich bewegende lichte Weiten und (im Mittel) 19 cm Nutzlänge. Zum Zwecke des Füllens wurden die Kapillaren auf einer Seite zu einer Birne aufgeblasen und dann beide Enden aufgebogen. Als unumgänglich nötig erwies sich eine äusserst sorgfältige Trocknung des Rohrlumens vor dem Einziehen der Legierung, indem das Rohr unter ständigem Durchleiten eines sorgfältig getrockneten CO_2-Stromes, vom einen bis zum anderen Ende fortschreitend, mit einer Bunsenflamme auf etwa 500° C. erhitzt wurde, welche Temperatur zur vollständigen Vertreibung des Wassers genügt. Zieht man in eine nicht dermassen vorbehandelte Kapillare die Legierung ein, so reagiert die, jeder Glasoberfläche anhaftenden Feuchtigkeitshaut mit dem Metall unter Entwicklung von Gasbläschen (H_2), welche den anfangs homogenen, wie der Quecksilberfaden eines Thermometers glänzenden Faden ungleichmässig machen, ja zu Unterbrechungen führen können, was

beim Stromdurchgang zu lokalen Überhitzungen, bzw. Lichtbögen führt, die das Rohr sprengen. Nach dem Erkalten wurde in die Birne eine genügende Menge, von Oxydhaut und Petroleum befreiter Legierung gebracht und durch schwaches Saugen an dem anderen Ende (mit dem Munde vermittelst eines Schlauches) eingezogen. Nach der Füllung wurde sowohl die Birne wie das andere Ende abgeschnitten (welch letzteres zur Analyse der ursprünglichen Legierung verwendet wurde) und die Schnittflächen mit Paraffin verschlossen.

Dass so vorbereitete Rohr wurde nun in ein elektrisch beheiztes Paraffinbad, welches das genaue Einhalten von um 100° liegenden Temperaturen gestattete, gebracht, in die Enden Kupferkabel als Elektroden eingeführt (so weit, dass die Enden derselben sich der Rohrkrümmung entsprechend hackenförmig bogen, wodurch eine Verschiebung der Elektroden und damit eine Lichtbogenbildung, welche das Rohr sprengt, vermieden war).

Die Temperatur, bei welcher die Elektrolysen durchgeführt wurden, wurde so hoch gewählt, dass auf Grund des Zustandsdiagrammes sämtliche möglichen Legierungen noch flüssig bleiben mussten. Sie lag zwischen 100° bis 110°. Da aus den früheren Arbeiten hervorgeht, dass eine Zeit von etwa 3 Stunden genügt, bis sich das durch den elektrolytischen Massentransport einerseits, die Rückdiffusion der abgeschiedenen Metalle andererseits bedingte Gleichgewicht eingestellt hat, welches demnach von der Stromdichte abhängen muss, wurden die Versuchszeiten stets grösser als 4 Stunden gewählt. Die angewandten Stromdichten gehen aus der Zusammenstellung in Tabelle 10 hervor. Die maximale angewandte Stromdichte war 7·2 Amp./qmm. Sie konnte leider nicht überschritten werden, weil sich sonst an den Stellen, wo die Elektroden eingesetzt waren, nach einiger Zeit Lichtbögen bildeten, welche das Rohr sprengten. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die Röhre unter Stromdurchfluss aus dem Paraffinbade gehoben, erkalten gelassen und dann in, gegen die Mitte der Röhre an Länge zunehmende Stücke geschnitten, welche der Reihe nach in kleine, mit fortlaufenden Nummern versehene Kolben geworfen wurden, in welchen sich etwas Alkohol zur Zersetzung der Legierung befand. Die Endstücke wurden möglichst kurz gewählt, um besonders die Anreicherung der Wanderungsprodukte in der unmittelbaren Nähe der Elektroden festzustellen, wobei durch die zur Analyse nötige Substanzmenge eine untere Grenze gezogen war. Die Längen der einzelnen Stücke sind in den folgenden Diagrammen im Masstabe 1 : 5 eingezeichnet worden.

Nach der Auflösung des Inhaltes der Röhrchen wurde mit Wasser etwas verdünnt und das gebildete $KOH + NaOH$ mit $^1/_{10}$ norm. HCl mit Methylorange als Indikator titriert. In der, nunmehr die neutralen Alkalisalze enthaltenden Lösung wurde zunächst das K nach der Perchloratmethode bestimmt. Die Komplikation in der Analyse lag darin, dass die Metallegierung wegen der leichten Oxydierbarkeit nicht gewogen werden konnte.

Die Errechnung der % K geschah wie folgt. Das vorhandene $K + Na$ verbrauchte b ccm $^1/_{10}$ norm *Sre.* Den durch die K-Analyse mit Perchlorat gefundenen a gr. K entsprechen $c = \frac{10000 \cdot a}{39{\cdot}1}$ ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre.* Die Differenz $b - c$ zeigt an, wieviel Säure dem Na allein entspricht, woraus dieses berechnet wird: $a = \frac{(b-c) \cdot 23}{10000}$ gr. Na. Das gefundene K plus dem so berechneten Na entsprach der Gesamtmenge der Legierung. Der Prozentgehalt an Kalium folgt daher zu:

$$\% K = \frac{100 \cdot a}{a + \frac{\left(b - \frac{10000 \cdot a}{39{\cdot}1}\right) \cdot 23}{10000}} = \frac{100 \cdot a}{a + \left(b - \frac{1000 \cdot a}{3{\cdot}91}\right) \cdot \frac{2{\cdot}3}{1000}}.$$

Doch erscheint es unnötig, stets die Kalium-Bestimmungen auszuführen, weil es genügt, mit dem Säureverbrauch für ein bestimmtes Volumen Legierung (als solches wurden 10 cmm, d. i. der Inhalt eines Zylinders (Rohrstückes) von 1 cm Länge und 1 qmm Querschnitt gewählt) — in eine empirisch aus einer grösseren Zahl von K-Analysen aufgestellte Tabelle einzugehen (Tabelle 1), aus welcher dann direkt der Prozentgehalt der Legierung an K entnommen werden kann. Denn das gleiche Volumen einer Na-reicheren Legierung muss mehr Säure verbrauchen, als das einer Na-ärmeren; 10 cmm Legierung verbrauchen bei 100 % K-Gehalt 2·24, bei 0 % K-Gehalt 4·23 ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre.* Zum Eingehen in die Tabelle war eine Umrechnung des gefundenen

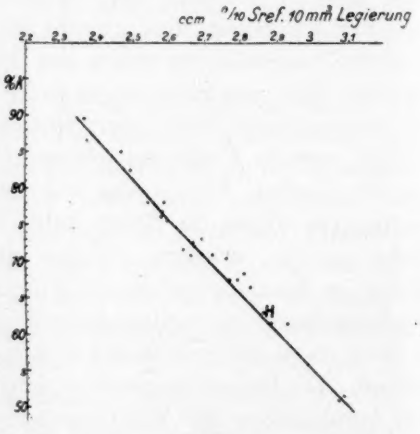


Fig. 1.

Tabelle 1.

ccm

Tabelle 1.

Nr. Rohrstück	Analyse gr. Kalium	Verbr. in ccm $^1/_{10}$norm. *Sre.* $F = 1{\cdot}154$	ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre.*		ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre.* die dem *K* entspricht		ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre.* die dem *Na* entspricht	gr. Natrium	gr. Legierung = gr. *K* + gr. *Na*	% *K*	Länge cm	Querschnitt qmm	ccm $^1/_{10}$norm. *Sr.* f. 1 cm Länge u. 1 qmm Querschnitt
1	0·01383	6·35	7·340	—	3·550	=	3·790	0·00872	0·02255	61·4	2·6	0·9822	2·875
2	0·02427	8·35	9·65	—	6·230	=	3·420	0·00786	0·03213	75·6	3·78	0·9822	2·595
3	0·01724	5·25	6·065	—	4·425	=	1·640	0·00373	0·02097	82·4	2·48	0·9822	2·490
4	0·01449	5·05	5·835	—	3·715	=	2·120	0·00487	0·01936	74·9	1·94	1·1285	2·665
5	0·01679	6·88	7.95	—	4·310	=	3·64	0·008375	0·025165	66·4	2·49	1·1285	2·825
6	0·02099	7·77	8·98	—	5·160	=	3·82	0·00879	0·02978	70·6	3·00	1.1285	2·655
7	0·02924	9·6	11·080	—	7·510	=	3·57	0·00821	0·03745	78·2	3·87	1·1285	2·54
8	0·02402	6·75	7·80	—	6·160	=	1·64	0·003775	0·027795	86·6	2·92	1·1285	2·37
9	0·01947	5·2	6·02	—	4·998	=	1·022	0·002325	0·021795	89·5	2·26	1·1285	2·362
10	0·009775	3·95	4.565	—	2·505	=	2·060	0·00474	0·014515	67·3	1·55	1·1285	2·605
11	0·01323	4·45	5·140	—	3·395	=	1·745	0·004015	0·017245	76·2	1·77	1·1285	2·575
12	0·016875	4·85	5·610	—	4·330	=	1·280	0·002945	0·01982	85·1	2·02	1·1285	2·462
13	0·01312	4·9	5·66	—	3·366	=	2·294	0·00527	0·01839	71·55	1·85	1·154	2·631
14	0·01925	7·8	9·01	—	4·94	=	4·07	0·009375	0·028625	67·2	3·06	1·065	2·76
15	0·02077	8·15	9·41	—	5·325	=	4·085	0·00942	0·03019	68·8	3·16	1·090	2·73
16	0·01403	5·35	6·18	—	3·602	=	2·578	0·00592	0·01995	70·4	2·05	1·090	2·755
17	0·02133	7·85	9·06	—	5·475	=	3·585	0·00825	0·02958	72·2	3·12	1·090	2·668
18	0·01459	4·9	5·66	—	3·74	=	1·92	0·004415	0·019005	76·7	2·03	1·065	2·580
19	0·008494	4·95	5·715	—	2·188	=	3·527	0·00814	0·016634	51·0	1·75	1·065	3·07
20	0·01546	6·25	7·20	—	3·969	=	3·231	0·00743	0·02289	67·4	2·42	1·065	2·79
21	0·008578	4·93	5·70	—	2·20	=	3·50	0·00805	0·016628	51·6	2·10	1·115	3·075
22	0·01767	6·65	7·685	—	4·53	=	3·155	0·00726	0·02493	70·9	1·94	1·460	2·719
23	0·03375	11·1	12·81	—	8·65	=	4·16	0·00956	0·04331	77·8	3,40	1·460	2·586
24*H*	0·0557	—	—		—		—	0·03295	0·008865	63·0	1	1	2·860[1]
25	0·00875	—	—		—		—	0·00000	0·00875	100·0	1	1	2·24
26	0·02193	7·93	9·170	—	5·630	=	3·540	0·00814	0·03007	73·0	3·47	0·9822	2·69
27	0·01933	7·03	8·130	—	4·960	=	3·170	0·0073	0·02663	72·6	3·17	0·9822	2·662

[1]) Nach Hagen Wied. Ann. **19** 447 (1883).

Säureverbrauches für 1 cm lange Stücke mit 1 qmm Querschnitt erforderlich. Die hierzu nötige Querschnittsbestimmung wurde durch Auswägen der verwendeten Kapillaren mit Quecksilber durchgeführt. Die folgende Tabelle 1 gibt die aus Kaliumbestimmungen und korrespondie-

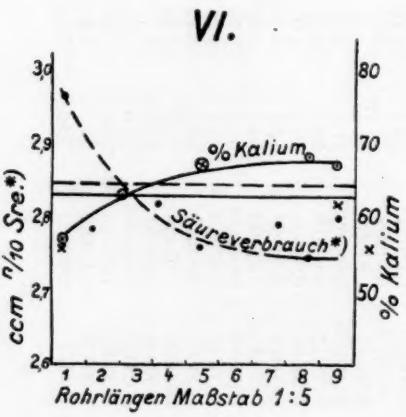


Fig. 2.

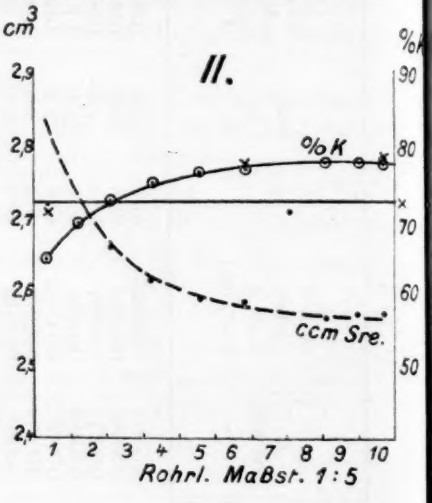


Fig. 3.

*) Die Säureverbrauche beziehen sich auf 10 cmm Legierung (= Rohrstärke von 1 qmm Querschnitt und 1 cm Länge).

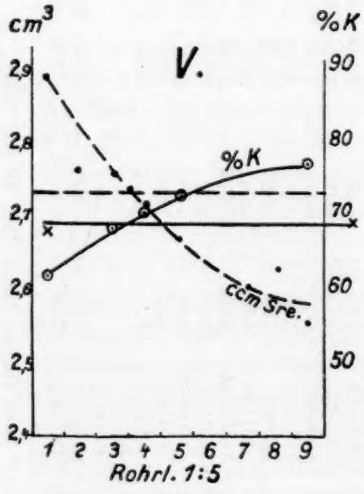


Fig. 4.

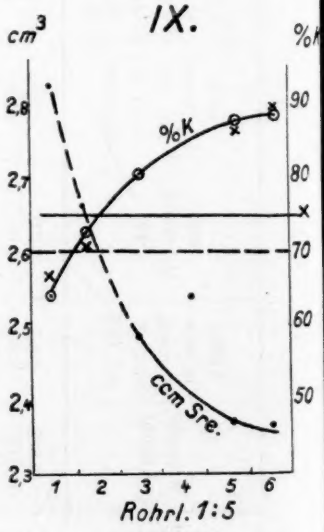


Fig. 5.

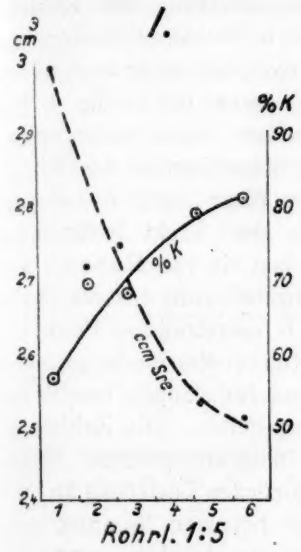


Fig. 6.

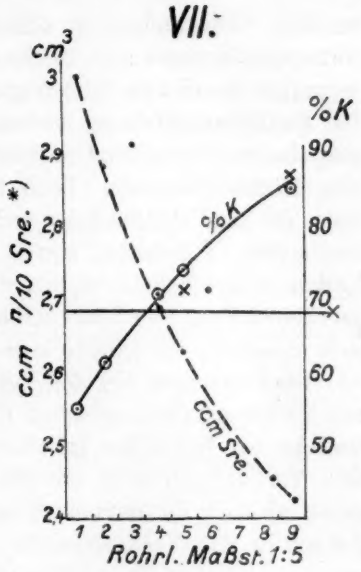


Fig. 7.

*) Die Säureverbrauche beziehen sich auf 10 ccm Legierung (= Rohrstücke von 1 ccm Querschnitt und 1 cm Länge).

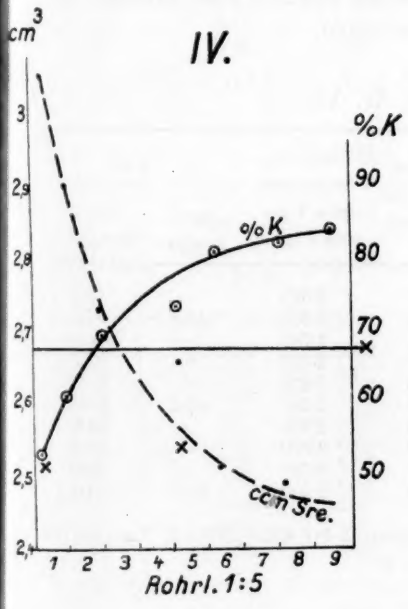


Fig. 8.

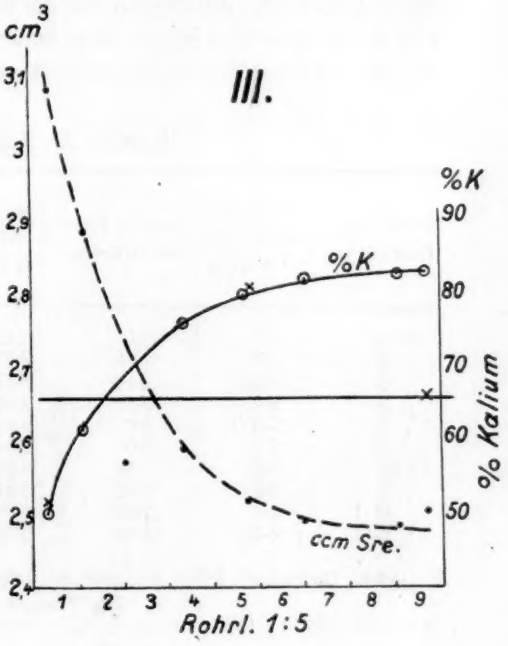


Fig. 9.

rendem Säureverbrauch errechnete Zusammensetzung von Kalium-Natriumlegierungen an. In der letzten Spalte ist für deren Zusammensetzungen jeweils der Säureverbrauch pro 10 cmm Legierung angegeben. Die Funktionsbeziehung zwischen beiden Grössen ist in Fig. 1 zur graphischen Darstellung gebracht. Die Resultate zeigen naturgemäss eine leichte Streuung. Doch zeugt für die Brauchbarkeit der Mittellinie, die zur Ermittlung der nicht auf direktem Wege (durch *K*-Analyse) bestimmten *K*-Gehalte, sowie zur Kontrolle der direkt bestimmten Kaliumgehalte benutzt wurde, der Umstand, dass ein von Hagen[1]) angegebenes Paar von Säureverbrauch—Kaliumgehalt glatt unserer Kurve sich einpasst. (In Tabelle 1 und Fig. 1 mit *H* eingetragener Punkt.)

Die Ergebnisse bei der Elektrolyse von Kalium-Natriumlegierungen mit Kaliumgehalten zwischen 63—75% *K* und Rohrlängen von 19 cm sind in den folgenden Tabellen 2—9 wiedergegeben. Die Zahlen in den Vertikalspalten *a* entsprechen einem unelektrolysierten Stück, geben also die Zusammensetzung der ursprünglichen Legierung an, die Zahlen in den Vertikalspalten von 1 bis zur höchsten Nummer entsprechen Stücken des elektrolysierten Fadens vom Anoden- gegen das Kathodenende. Diese schrittweisen Änderungen der Zusammensetzung durch Elektrolyse illustrieren für die einzelnen Versuche die Diagramme Fig. 2—9, in denen jeweils die Änderungen des Säureverbrauches, als die des Kaliumgehaltes eingetragen erscheinen.

Tabelle 2. Rohr Nr. VI.

Nr. des Rohrstückes	ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre* $F = 1{\cdot}154$	Länge des Rohrstückes	ccm *Sre* $F = 1{\cdot}154$ für 1 cm	ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre* pro 1 cm und 1 qmm	% *K*	
					nach Analyse	nach Tabelle 1
a	6·7	2·55	2·627	2·845	—	63·3
1	4·6	1·68	2·738	2·965	55·5	57·1
2	5·45	2·12	2·571	2·785	—	—
3	5·9	2·25	2·622	2·842	—	63·3
4	7·0	2·6	2·610	2·820	—	64·5
5	7·8	3·06	2·549	2·76	67·2	67·5
6	6·6	2·53	2·609	2·83	—	(64·0)
7	6·5	2·52	2·579	2·790	—	66·0
8	5·2	2·05	2·537	2·748	—	68·0
9	(5·35)	2·23	2·399	(2·600)	(62·0)	67·1

$1^1/_2$ Amp., Querschnitt 1·065, Stromdichte (Amp./qmm) 1·407, Effekt 10% *K*, Temperatur 104°, Dauer 10 St.

[1]) Wied Ann. **19**, 447 (1883).

Als Abszissen sind die im Masstabe 1 : 5 verjüngten Rohrlängen eingezeichnet. Über der Mitte eines jeden Rohrstückchens wurde in den „Säureverbrauchskurven" der Säureverbrauch ($^1/_{10}$ norm. *HCl*), umgerechnet auf 1 cm lange Stücke mit 1 qmm Querschnitt = 10 cmm Legierung, in den „% Kalium"kurven der Prozentgehalt *K* als Ordinaten aufgetragen. Die direkt gefundenen *K*-Werte sind dabei durch „×", die durch Umrechnung mit Tabelle 1 bestimmten, durch ein „⊙" markiert.

Tabelle 3. Rohr Nr. II.

Nr. des Rohrstückes	ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre* $F = 1{\cdot}154$	Länge des Rohrstückes	ccm *Sre* $F = 1{\cdot}154$ für 1 cm	ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre* pro 1 cm und 1 qmm	% *K*	
					nach Analyse	nach Tabelle 1
a	7·85	3·12	—	—	72·2	—
1	6·65	1·94	3·43	(2·719)	(70·9)	64·3
2	7·70	2·24	3·44	2·725	—	69·5
3	8·6	2·56	3·36	2·66	—	72·5
4	10·2	3·09	3·30	2·615	—	74·9
5	10·2	3·12	3·27	2·59	—	76·2
6	11·1	3·40	3·265	2·586	77·8	76·3
7	9·3	2·78	3·42	(2·71)	—	(70·0)
8	7·3	2·25	3·24	2·565	—	77·5
9	6·16	1·90	3·247	2·57	—	77·3
10	6·27	1·93	3·247	2·57	78·8	77·3

$2^1/_2$ Amp., Querschnitt 1·47 qmm, Stromdichte 1·7, Effekt 13·0, Temperatur 100°, Dauer 8 St.

Tabelle 4. Rohr Nr. V.

Nr. des Rohrstückes	ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre* $F = 1{\cdot}154$	Länge des Rohrstückes	ccm *Sre* $F = 1{\cdot}154$ für 1 cm	ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre* pro 1 cm und 1 qmm	% *K*	
					nach Analyse	nach Tabelle 1
a	8·15	3·16	2·58	2·73	68·8	—
1	5·75	2·11	2·725	2·883	—	61·0
2	5·35	2·05	2·61	2·755	—	67·4
3	6·4	2·46	2·60	2·750	—	67·9
4	5·65	2·21	2·56	2·71	—	70·0
5	7·85	3·12	2·52	2·668	72·2	72·1
6	5·9	2·33	2·53	2·68	—	71·5
7	5·09	2·07	2·46	2·60	—	75·7
8	2·06	2·06	2·48	2·625	—	74·3
9	2·03	2·03	2·41	2·58	76·7	76·8

$2^1/_2$ Amp., Querschnitt 1·09 qmm, Stromdichte 2·29 (Amp/qmm), Effekt 15·5% *K*, Temperatur 101° C, Dauer 14 St.

Tabelle 5. Rohr Nr. IX.

Nr. des Rohrstückes	ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre* $F = 1{\cdot}154$	Länge des Rohrstückes	ccm *Sre* $F = 1{\cdot}154$ für 1 cm	ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre* pro 1 cm und 1 qmm	% *K*	
					nach Analyse	nach Tabelle 1
a	5·05	1·94	2·685	2·602	74·9	75·5
1	6·88	2·49	2·76	2·825	66·4	64·25
2	7·77	3·0	2·59	2·655	70·6	72·75
3	8·5	3·5	2·43	2·481	—	81·5
4	9·6	3·87	2·48	2·54	—	86·1
5	6·75	2·92	2·31	2·37	86·6	87·5
6	5·2	2·26	2·30	2·362	89·5	88·2

$4^1/_2$ Amp., Querschnitt 1·1285 qmm, Stromdichte 3·993, Effekt 24%, Temperatur 105°, Dauer 18 Std.

Tabelle 6. Rohr Nr. I.

Nr. des Rohrstückes	ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre* $F = 1{\cdot}154$	Länge des Rohrstückes	ccm *Sre* $F = 1{\cdot}154$ für 1 cm	ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre* pro 1 cm und 1 qmm	% *K*	
					nach Analyse	nach Tabelle 1
a	—	—	—	—	—	—
1	5·55	2·15	2·58	2·98	—	56·1
2	5·85	2·49	2·35	(2·717)	—	(69·5)
3	5·9	2·48	2·378	2·745	—	68·2
4	—	—	—	—	—	—
5	6·3	2·88	2·188	2·530	—	79·3
6	7·0	3·15	2·222	2·51	—	80·6

5 Amp., Querschnitt 1·022 qmm, Stromdichte 4·45, Effekt 24·5, Temperatur 100°, Dauer 4 Std.

Tabelle 7. Rohr Nr. VII.

Nr. des Rohrstückes	ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre* $F = 1{\cdot}154$	Länge des Rohrstückes	ccm *Sre* $F = 1{\cdot}154$ für 1 cm	ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre* pro 1 cm und 1 qmm	% *K*	
					nach Analyse	nach Tabelle 1
a	6·9	—	—	—	68·2	—
1	5·65	1·88	3·005	3·005	—	55·0
2	5·65	1·96	2·883	2·883	—	61·4
3	5·3	1·82	2·912	2·912	—	59·8
4	4·9	1·82	2·692	2·692	—	71·0
5	4·9	1·85	2·631	2·631	71·55	74·0
6	5·25	1·91	2·749	2·749	—	(68·0)
7	—	1·97	—	—	—	—
8	4·4	1·79	2·458	2·458	—	83·2
9	4·05	1·667	2·427	2·427	87·7	85·0

$6^1/_2$ Amp., Querschnitt 1·154 qmm, Stromdichte 5·63, Effekt 30, Temperatur 110°, Dauer 20 Std.

Tabelle 8. Rohr Nr. IV.

Nr. des Rohrstückes	ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre* $F = 1{\cdot}154$	Länge des Rohrstückes	ccm *Sre* $F = 1{\cdot}154$ für 1 cm	ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre* pro 1 cm und 1 qmm	% *K*	
					nach Analyse	nach Tabelle 1
a	6·23	—	—	—	67·4	—
1	(4·95)	1·75	2·829	(2·898)	51·0	52·8
2	4·9	1·73	2·832	2·9	—	60·6
3	7·5	2·8	2·677	2·724	—	69·3
4	—	2·57	—	—	—	—
5	7·4	2·86	2·587	2·653	(53·4)	(73·0)
6	7·15	2·88	2·448	2·51	—	80·5
7	6·8	2·97	2·29	2·345 } 2·491	—	81·5
8	6·23	2·42	2·574	2·638 }	—	81·5
9	4·9	—	—	—	83·15	83·2

$5^1/_2$ Amp., Querschnitt 1·128 qmm, Stromdichte 5·76, Effekt 30·4 % *K*, Temperatur 104°, Dauer 72 Std.

Tabelle 9. Rohr Nr. III.

Nr. des Rohrstückes	ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre* $F = 1{\cdot}154$	Länge des Rohrstückes	ccm *Sre* $F = 1{\cdot}154$ für 1 cm	ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre* pro 1 cm und 1 qmm	% *K*	
					nach Analyse	nach Tabelle 1
a	4·45	—	—	—	65·8	—
1	(4·93)	2·1	2·348	(2·432)	51·6	50·0
2	7·1	2·55	2·784	2·885	—	61·25
3	8·75	3·52	2·468	(2·57)	—	(77·1)
4	11·1	4·43	2·506	2·59	—	76·1
5	10·0	4·11	2·433	2·518	80·9	80·0
6	8·7	3·61	2·41	2·490	—	81·5
7	7·15	3·87	1·85	(1·915)	—	—
8	5·4	2·25	2·40	2·482	—	82·0
9	4·45	1·84	2·42	2·502	—	82·5

8 Amp., Querschnitt 1·115 qmm, Stromdichte 7·17, Effekt 32·5, Temperatur 106°, Dauer 12 Std.

Tabelle 10.

Diagramm Nr.	Stromdichte	Effekt in % *K*
VI	1·407	10·0
II	1·70	13·0
V	2·29	15·5
IX	3·99	24·0
I	4·45	24·5
VII	5·63	30·0
IV	5·76	30·4
III	7·17	32·5
VIII	3·99	16·0

Tabelle 11. Rohr Nr. VIII.

Nr. des Rohrstückes	ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre* $F = 1{\cdot}154$	Länge des Rohrstückes	ccm *Sre* $F = 1{\cdot}154$ für 1 cm	ccm $^1/_{10}$ norm. *Sre* pro 1 cm und 1 qmm	% *K*	
					nach Analyse	nach Tabelle 1
a	5·05	1·94	2·685	2·601	74·9	75·5
1	3·95	—	—	—	67·3	—
2	4·45	1·77	2·514	2·575	76·2	77·0
3	4·85	2·02	2·401	2·462	85·1	83·2

$4^1/_2$ Amp., Querschnitt 1·1285 qmm, Stromdichte 3·993, Effekt 16·0, Temperatur 105°, Dauer 18 Std.

In Tabelle 10 ist zusammengefasst die Abhängigkeit des Elektrolyseneffektes — d. i. der Differenz des Prozentgehaltes Kalium zwischen Anodenende und Kathodenende — von der Stromdichte in Amp./qmm. Aus derselben, wie im besondern aus der graphischen Darstellung in Fig. 10, sehen wir, dass mit steigender Stromdichte die Elektrolyseneffekte zuerst rasch, dann in abnehmendem Masse steigen. Wir dürfen also auch hier mit einer asymptotischen Näherung an einen Grenzwert rechnen, der experimentell infolge der oben erwähnten technischen Schwierigkeiten nicht erreicht werden konnte.

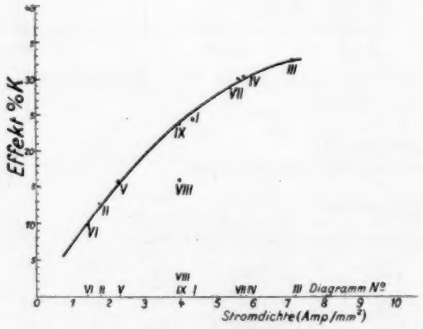


Fig. 10.

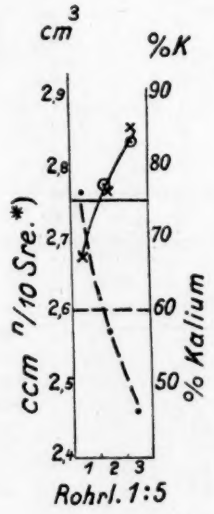


Fig. 11.

*) Die Säureverbrauche beziehen sich auf 10 ccm Legierung (= Rohrstücke von 1 ccm Querschnitt und 1 cm Länge).

Schliesslich wurde ein Versuch mit einer kürzeren Kapillare durchgeführt, der zu dem in Tabelle 11 niedergelegten und in Fig. 11 graphisch dargestellten Ergebnis führte.

Wie bereits an Hand der Natrium—Quecksilberlegierungen gezeigt wurde, wird unter einer gewissen Grenzrohrlänge mit abnehmender Rohrlänge der Elektrolyseneffekt infolge des stärker hervortretenden Einflusses der Rückdiffusion geringer.

Das gleiche zeigt der Versuch VIII gegenüber dem korrespondierenden Versuch IX. Wie im besondern aus der Zeichnung in Fig. 10 hervorgeht, nimmt hier bei Abnahme der Rohrlänge auf etwa ein Viertel, der Elektrolyseneffekt um etwa ein Drittel ab.

Graz, Institut für theoretische und physikalische Chemie,
März 1924.

Über die chemischen Konstanten einatomiger Gase[1].

Von

Franz Simon.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 4. 24.)

Für die Konstante der Dampfdruckgleichung, die durch Aufstellung des Nernstschen Wärmetheorems ihre grosse Bedeutung erlangt hat (chemische Konstante), ergibt sich aus der Quantentheorie für den Fall einatomiger Gase der Wert[2])

$$i = \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3}.$$

Benutzt man die Dampfdruckgleichung[2])

$$\log_{10} p_{\text{Atm.}} = -\frac{\lambda_0}{4{\cdot}571\, T} + 2{\cdot}5 \log_{10} T - \frac{1}{4{\cdot}571} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p\, dT + C, \quad (1)$$

so wird

$$C = C_0 + 1{\cdot}5 \log M = -1{\cdot}59 + 1{\cdot}5 \log M.$$

Nernst[2]) und seine Schüler hatten zuerst die Konstanten von Quecksilber, Argon und thermisch einatomigen Wasserstoff berechnet und den obigen Wert innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt, so dass allgemein seine Richtigkeit angenommen wurde.

In neuerer Zeit sind jedoch bei einigen Substanzen (Brom, Jod[3])

---

[1]) Die Resultate dieser Arbeit wurden bereits in der Phys. Gesellsch. zu Berlin am 1. Februar 1924 in der Diskussion des Vortrages Wohl kurz vorgetragen.

[2]) Über die umfangreiche Literatur siehe Nernst, Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918.

[3]) Literatur siehe bei K. Wohl, Zeitschr. f. physik. Chemie, dieser Band.

und Natrium, Kalium[1]) Abweichungen gefunden worden, die ausserhalb der Fehlergrenzen zu liegen schienen. Es wurde deshalb im hiesigen Institut mit einer Reihe von Neubestimmungen begonnen, über deren Resultate zugleich mit Berücksichtigung aller übrigen Bestimmungen hier berichtet werden soll.

Wasserstoff. Die Konstante ist neuerdings[2]), nachdem die spezifischen Wärmen des festen Wasserstoffs und seine Verdampfungswärme genau gemessen worden waren, aus dem Verdampfungsgleichgewicht berechnet worden. Es ergab sich $C = -1{\cdot}11 \pm 0{\cdot}03$ und $C_0 = -1{\cdot}57 \pm 0{\cdot}03$, also in Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert.

Argon. F. Born[3]) wiederholte nach neuen Dampfdruckmessungen Nernsts Berechnung und erhielt

$$C = +0{\cdot}79 \pm 0{\cdot}04, \quad C_0 = -1{\cdot}61 \pm 0{\cdot}04,$$

also ebenfalls mit dem theoretischen Wert verträglich.

Quecksilber. Nernst (loc. cit.) hatte aus dem Verdampfungsgleichgewicht $C_0 = -1{\cdot}62 \pm 0{\cdot}03$ berechnet. Nun hat sich aber gezeigt[4]), dass die Atomwärmen bei sehr tiefen Temperaturen bedeutend grösser sind, als aus dem bei höheren Temperaturen berechneten $\beta\nu = 96$ folgt. Dies ist erklärlich, da inzwischen die Strukturanalyse mittels Röntgenstrahlen ergeben hat, dass Quecksilber nicht regulär, sondern wahrscheinlich hexagonal kristallisiert. Die Atomwärme lässt sich durch folgenden Ausdruck wiedergeben:

$$C_p = {}^3/_4 \text{ Debye F. } (120) + {}^1/_4 \text{ Einstein F. } (25) + 21 \cdot 10^{-5} \cdot T^{3/2}.$$

Durch die überlagerte sehr weiche Schwingung ($\beta\nu = 25$) wird die freie Energie des festen Kondensats ziemlich stark beeinflusst, so dass man jetzt erhält:

$$C = +1{\cdot}95 \pm 0{\cdot}06, \quad C_0 = -1{\cdot}50,$$

also um

$$\Delta C = 0{\cdot}08_4 \pm 0{\cdot}06$$

grösser als der theoretische Wert.

Die Konstanten des **Zink** und **Cadmium** sind von verschiedenen Autoren[5]) berechnet worden. Ihre — allerdings schwankenden —

---

[1]) R. Ladenburg und R. Minkowski, Zeitschr. f. Physik **8**, 137 (1922).

[2]) F. Simon, Zeitschr. f. Physik **15**, 307 (1923).

[3]) Ann. d. Physik **69**, 473 (1922).

[4]) F. Simon, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 279 (1923).

[5]) H. Braune, Zeitschr. f. anorg. Chemie **111**, 109 (1920); G. Heidhausen, Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 69 (1921); A. Egerton, Phil. Mag. **39**, 1 (1920).

Resultate sind mit dem theoretischen Wert verträglich. Da jedoch beide Elemente hexagonal kristallisieren, so ist ähnlich wie beim Quecksilber zu erwarten, dass bei sehr tiefen Temperaturen die Atomwärme bedeutend grösser ist als einem $\beta\nu$ entspricht, das man den bei höheren Temperaturen gemessenen Atomwärmen angepasst hat. Darauf deuten auch die Ergebnisse von Grüneisen und Goens[1]) über die Abhängigkeit der elastischen Konstanten und der elektrischen Leitfähigkeit in Zink- und Cadmium-Einkristallen von der Richtung. Da gerade die Atomwärmen bei sehr tiefen Temperaturen das Resultat entscheidend beeinflussen, so kann man meiner Meinung nach aus den bisherigen Rechnungen gar nichts folgern, bevor nicht die Atomwärme bei den tiefsten Temperaturen festgelegt ist, was im hiesigen Institut in kurzer Zeit erfolgen soll.

Natrium. Ladenburg und Minkowski (loc. cit.) hatten C aus dem Verdampfungsgleichgewicht zu $+0{\cdot}85$ errechnet ($C_0 = -1{\cdot}20$). Da die Atomwärme nur bis 60° abs. bekannt war und sie bei dieser Temperatur noch nicht sehr weit vom klassischen Wert entfernt ist, so war ihr Wert für $\beta\nu$ (160) noch mit einer grossen Unsicherheit behaftet. Herr Zeidler hat kürzlich C_p bis 20° abs. gemessen und findet den obigen Wert sehr genau bestätigt ($\beta\nu = 159$). Unter Berücksichtigung einer Neubestimmung der spezifischen Wärmen des flüssigen Natriums[2]) erhält man jetzt wieder $\Delta C = +0{\cdot}4 \pm 0{\cdot}1_5$.

Die Konstante des **Kalium** hatten obige Autoren ebenfalls errechnet. Eine Messung der Atomwärmen durch Herrn Zeidler ergab $\beta\nu = 94$, während Ladenburg 100 benutzt hatte. Der Unterschied gegen den theoretischen Wert wird dadurch noch vergrössert und zwar auf $+0{\cdot}3$. Jedoch muss man wegen der unsicheren Verdampfungswärme den Fehler auf $\pm 0{\cdot}3$ bemessen. Über die Einzelheiten der Rechnung für Natrium und Kalium wird Herr Zeidler später berichten.

Chlor, Brom, Jod. K. Wohl[3]) gibt an für:

Chlor $\Delta C = +0{\cdot}9_3 \pm 0{\cdot}3$,

Brom $\Delta C = +0{\cdot}8_0 \pm 0{\cdot}5_5$,

Jod $\Delta C = +0{\cdot}5_2 \pm 0{\cdot}2_3$.

---

[1]) Physik. Zeitschr. **24**, 506 (1923), und Vortrag in der Phys. Ges. zu Berlin im Februar 1924.

[2]) I. Iitaka, Science Reports Tohoku University **8**, 99 (1919).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie dieser Band, S. 166.

Der von F. Lange[1]) auf Grund neuer Messungen der Atomwärme des Jods bei sehr tiefen Temperaturen errechnete Wert stimmt mit dem Wohlschen genügend überein.

Nach den bisher angeführten Daten sind einige zum Teil erhebliche Abweichungen vom theoretischen Wert sichergestellt. Da ich fand, dass, wie weiter unten näher ausgeführt werden soll, diese um so grösser zu sein scheinen, je grösser die Verdampfungswärme ist, so wurde versucht, die Konstante einiger Stoffe mit sehr hoher Verdampfungswärme zu errechnen.

Blei. Wir wollen die Konstante des Bleis aus dem Verdampfungsgleichgewicht am Schmelzpunkt bestimmen. Die Dampfdrucke des flüssigen Bleis sind von verschiedenen Autoren gemessen worden:

Greenwood[2]) . . .	von	1600	bis	2400° abs.
v. Wartenberg[3]) . .	„	1100	„	1450° „
Ruff und Bergdahl[4]) .	„	1550	„	1800° „
Egerton[5])	„	800	„	1050° „
Ingold[6])	„	1200	„	1600° „

Greenwood und Wartenberg[7]) haben aus ihren Messungen die Verdampfungswärme berechnet, doch war bei ihnen die Zahl der aufgenommenen Punkte zu gering, um ein zuverlässiges Resultat zu verbürgen. Egerton und Ingold haben ihre Dampfdrucke durch Formeln darzustellen versucht, jedoch ohne genügende Berücksichtigung der Werte der anderen Autoren. Da die spezifischen Wärmen des flüssigen Bleis bekannt sind, ist es möglich, eine exakte Dampfdruckformel aufzustellen. Iitaka (loc. cit.) findet die Atomwärme des flüssigen Bleis vom Schmelzpunkt (600·5 abs.) bis 900° abs. konstant = 7·04. Nach den bisherigen Erfahrungen bei Flüssigkeiten ist auch nicht anzunehmen, dass sie sich in dem hier betrachteten Bereich soweit unterhalb des kritischen Punktes noch wesentlich ändern sollte. Wir haben also

$$\frac{d\lambda}{dT} = {}^5/_2\, R - 7{\cdot}04 = -2{\cdot}08$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie dieser Band, S. 343.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 484 (1911).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 484 (1913).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **106**, 76 (1919).
[5]) Proc. Roy. Soc. A **103**, 469.
[6]) Journ. Chem. Soc. **121**, 2419.
[7]) Dort ist ein Rechenfehler unterlaufen. Nach freundlicher persönlicher Mitteilung von Herrn Prof. v. Wartenberg ist jetzt zu setzen: $\lambda_{T=1250} = 45000$ cal. und Siedepunkt = 1632° C.

Resultate sind mit dem theoretischen Wert verträglich. Da jedoch beide Elemente hexagonal kristallisieren, so ist ähnlich wie beim Quecksilber zu erwarten, dass bei sehr tiefen Temperaturen die Atomwärme bedeutend grösser ist als einem $\beta\nu$ entspricht, das man den bei höheren Temperaturen gemessenen Atomwärmen angepasst hat. Darauf deuten auch die Ergebnisse von Grüneisen und Goens[1]) über die Abhängigkeit der elastischen Konstanten und der elektrischen Leitfähigkeit in Zink- und Cadmium-Einkristallen von der Richtung. Da gerade die Atomwärmen bei sehr tiefen Temperaturen das Resultat entscheidend beeinflussen, so kann man meiner Meinung nach aus den bisherigen Rechnungen gar nichts folgern, bevor nicht die Atomwärme bei den tiefsten Temperaturen festgelegt ist, was im hiesigen Institut in kurzer Zeit erfolgen soll.

Natrium. Ladenburg und Minkowski (loc. cit.) hatten C aus dem Verdampfungsgleichgewicht zu $+0{\cdot}85$ errechnet ($C_0 = -1{\cdot}20$). Da die Atomwärme nur bis 60° abs. bekannt war und sie bei dieser Temperatur noch nicht sehr weit vom klassischen Wert entfernt ist, so war ihr Wert für $\beta\nu$ (160) noch mit einer grossen Unsicherheit behaftet. Herr Zeidler hat kürzlich C_p bis 20° abs. gemessen und findet den obigen Wert sehr genau bestätigt ($\beta\nu = 159$). Unter Berücksichtigung einer Neubestimmung der spezifischen Wärmen des flüssigen Natriums[2]) erhält man jetzt wieder $\Delta C = +0{\cdot}4 \pm 0{\cdot}1_5$.

Die Konstante des **Kalium** hatten obige Autoren ebenfalls errechnet. Eine Messung der Atomwärmen durch Herrn Zeidler ergab $\beta\nu = 94$, während Ladenburg 100 benutzt hatte. Der Unterschied gegen den theoretischen Wert wird dadurch noch vergrössert und zwar auf $+0{\cdot}3$. Jedoch muss man wegen der unsicheren Verdampfungswärme den Fehler auf $\pm 0{\cdot}3$ bemessen. Über die Einzelheiten der Rechnung für Natrium und Kalium wird Herr Zeidler später berichten.

Chlor, Brom, Jod. K. Wohl[3]) gibt an für:

Chlor $\Delta C = +0{\cdot}9_3 \pm 0{\cdot}3$,
Brom $\Delta C = +0{\cdot}8_0 \pm 0{\cdot}5_5$,
Jod $\Delta C = +0{\cdot}5_2 \pm 0{\cdot}2_3$.

---

[1]) Physik. Zeitschr. **24**, 506 (1923), und Vortrag in der Phys. Ges. zu Berlin im Februar 1924.

[2]) I. Iitaka, Science Reports Tohoku University 8, 99 (1919).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie dieser Band, S. 166.

Der von F. Lange[1]) auf Grund neuer Messungen der Atomwärme des Jods bei sehr tiefen Temperaturen errechnete Wert stimmt mit dem Wohlschen genügend überein.

Nach den bisher angeführten Daten sind einige zum Teil erhebliche Abweichungen vom theoretischen Wert sichergestellt. Da ich fand, dass, wie weiter unten näher ausgeführt werden soll, diese um so grösser zu sein scheinen, je grösser die Verdampfungswärme ist, so wurde versucht, die Konstante einiger Stoffe mit sehr hoher Verdampfungswärme zu errechnen.

Blei. Wir wollen die Konstante des Bleis aus dem Verdampfungsgleichgewicht am Schmelzpunkt bestimmen. Die Dampfdrucke des flüssigen Bleis sind von verschiedenen Autoren gemessen worden:

Greenwood[2]) . . .	von	1600	bis	2400° abs.
v. Wartenberg[3]) . .	„	1100	„	1450° „
Ruff und Bergdahl[4]) .	„	1550	„	1800° „
Egerton[5])	„	800	„	1050° „
Ingold[6])	„	1200	„	1600° „

Greenwood und Wartenberg[7]) haben aus ihren Messungen die Verdampfungswärme berechnet, doch war bei ihnen die Zahl der aufgenommenen Punkte zu gering, um ein zuverlässiges Resultat zu verbürgen. Egerton und Ingold haben ihre Dampfdrucke durch Formeln darzustellen versucht, jedoch ohne genügende Berücksichtigung der Werte der anderen Autoren. Da die spezifischen Wärmen des flüssigen Bleis bekannt sind, ist es möglich, eine exakte Dampfdruckformel aufzustellen. Iitaka (loc. cit.) findet die Atomwärme des flüssigen Bleis vom Schmelzpunkt (600·5 abs.) bis 900° abs. konstant = 7·04. Nach den bisherigen Erfahrungen bei Flüssigkeiten ist auch nicht anzunehmen, dass sie sich in dem hier betrachteten Bereich soweit unterhalb des kritischen Punktes noch wesentlich ändern sollte. Wir haben also

$$\frac{d\lambda}{dT} = {}^5/_2\, R - 7{\cdot}04 = -2{\cdot}08$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie dieser Band, S. 343.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 484 (1911).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 484 (1913).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **106**, 76 (1919).

[5]) Proc. Roy. Soc. A **103**, 469.

[6]) Journ. Chem. Soc. **121**, 2419.

[7]) Dort ist ein Rechenfehler unterlaufen. Nach freundlicher persönlicher Mitteilung von Herrn Prof. v. Wartenberg ist jetzt zu setzen: $\lambda T = 1250 = 45000$ cal. und Siedepunkt = 1632° C.

und

$$\lambda_T = \lambda_0' - 2{\cdot}08\ T.$$

Nun ist

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} = \frac{\lambda_0' - 2{\cdot}08\ T}{RT^2}$$

und daraus

$$\log_{10} p = -\frac{\lambda_0'}{4{\cdot}571\ T} - 1{\cdot}05\ \log_{10} T + \text{const.} \qquad (2)$$

Um λ_0' und die Konstante zu bestimmen, haben wir

$$\log p_{mm} + 1{\cdot}05 \log T$$

als Funktion von $\frac{1}{T}$ aufgetragen (Fig. 1). Wir sehen, dass, wie Gleichung (2) dies verlangt, die Punkte gut auf einer Geraden liegen, nur die wenigen bei sehr hohen Temperaturen gemessenen Drucke von Greenwood und Ruff und Bergdahl fallen etwas heraus. Aus der Figur entnehmen wir:

$$\log p_{mm} + 1{\cdot}05 \log T = 12{\cdot}10 - \frac{10914}{T},$$

$$\log p_{mm} = -\frac{49890}{4{\cdot}571\ T} - 1{\cdot}05\ \log T + 12{\cdot}10 \qquad (3)$$

und

$$\lambda_{fl.T} = 49890 - 2{\cdot}08\ T. \qquad (4)$$

Formel (3) gibt die nach verschiedenen Methoden gewonnenen Beobachtungen über ein sehr weites Temperaturgebiet (800° bis 2400° abs.) wieder und kann daher grossen Anspruch auf Genauigkeit machen. Wir schätzen den maximalen Fehler für die Verdampfungswärme auf höchstens 1%. Würde man Greenwoods und Ruffs Werte mehr berücksichtigen, so würde eine etwas grössere Verdampfungswärme und dadurch eine noch grössere chemische Konstante resultieren, doch scheinen die Werte dieser Autoren durch irgendwelche Fehlerquellen[2]) gefälscht zu sein.

Die Schmelzwärme des Bleis ist nach Iitaka (loc. cit.) gleich 1140 cal./g Atom in guter Übereinstimmung mit andern Messungen (siehe Landolt-Börnstein Tabellen, Fehlergrenze 5%). Also mit (4) $\lambda_{600{\cdot}5\ \text{fest}} = 49890 - 2{\cdot}08 \cdot 600{\cdot}5 + 1140 = 49780$ cal.

---

[1]) Heraus Siedepunkt $T_S = 1887° = 1614°$ C., $\lambda_S = 46000$ cal. und Troutonsche Konstante = 24·4.

[2]) Siehe auch Wartenbergs Kritik der Greenwoodschen Messungen, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 484 (1913).

Für $\log p_{\text{atm. } T=600\cdot5}$ berechnet sich aus (3) $-11{\cdot}88$.

Die spezifischen Wärmen des Bleis sind von Eucken und Schwers[1]) und Keesom und Kamerlingh-Onnes[2]) bis 16° bzw.

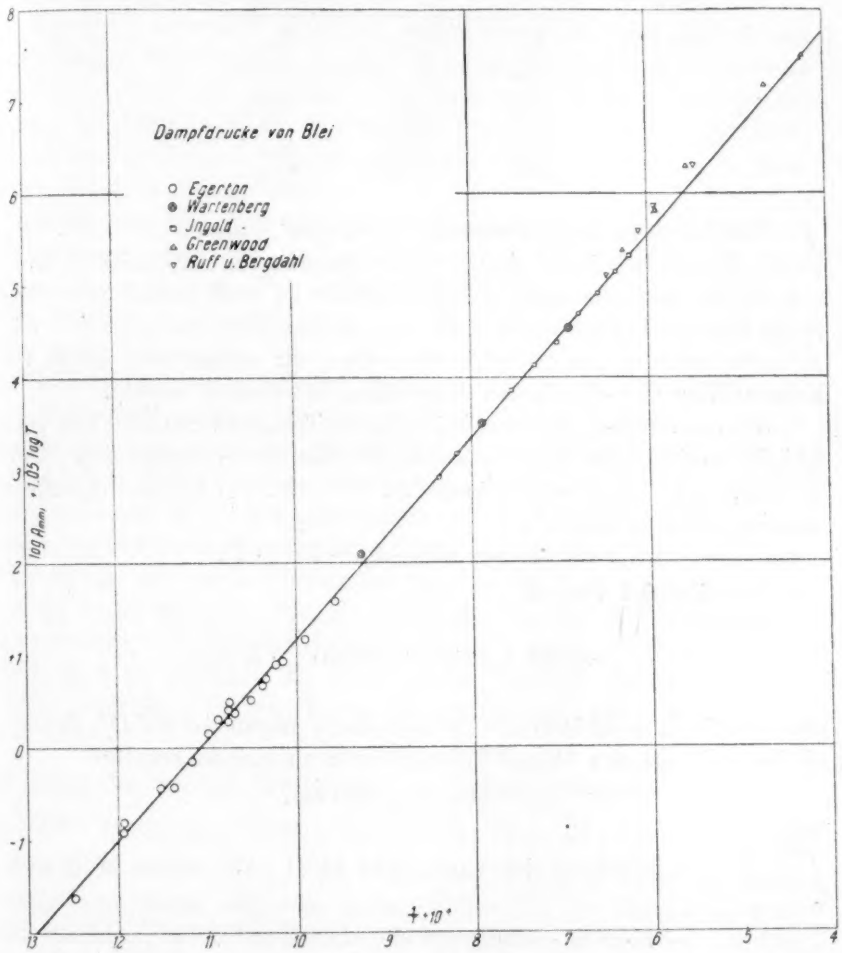


Fig. 1.

14° abs. in guter Übereinstimmung gemessen worden. Da wegen des kleinen ν auch bei diesen Temperaturen das T^3-Gebiet noch nicht

[1]) Verh. d. d. Physik. Ges. **15**, 578 (1914).

[2]) Leiden Comm. Nr. 143.

erreicht ist, so habe ich sie der Sicherheit halber gemeinsam mit Herrn Lange zwischen 9° und 14° abs. neu bestimmt[1]). Wir erhalten:

Atomwärme des Bleis.

T_M	$C_p = C_v$	$\beta\nu$
9·85	$0{\cdot}66_7$	85·5
10·78	$0{\cdot}82_5$	86·2
12·15	$1{\cdot}08_3$	86·9
13·37	1·33	87·2

Aus Eucken und Keesoms Messungen folgt ein $\beta\nu = 88$. Es bleibt also auch bei den tiefsten Temperaturen im wesentlichen konstant[2]), wie dies die reguläre Kristallstruktur ja nicht anders erwarten lässt. Wenn wir im folgenden für den ganzen Temperaturbereich mit $\beta\nu = 88$ rechnen, so bedeutet dies, dass wir einen noch etwas zu kleinen Wert der chemischen Konstanten bekommen werden.

Die spezifischen Wärmen bei höheren Temperaturen sind von verschiedenen Seiten bestimmt worden (siehe Landolt-Börnstein). Der Gesamtverlauf bis zum Schmelzpunkt läßt sich am besten folgendermassen wiedergeben:

$$C_P = F(\text{Debye})(88) + 3{\cdot}58 \cdot 10^{-6} \cdot T^2. \tag{5}$$

λ_0 ergibt sich nun zu

$$49780 + \int_0^{600{\cdot}5} C_p\, T - 600{\cdot}5 \cdot \frac{5}{2} \cdot R$$

also mit (5) $\lambda_0 = 50440$ cal. Die spezifische Wärme ist auf 1% sicher, so dass wir mit den obigen Fehlergrenzen zusammen erhalten

$$\boldsymbol{\lambda_0 = 50500 \pm 500 \text{ cal.}}$$

$\int_0^{600{\cdot}5} \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p\, dT$ berechnet sich nach (5) zu 14·10. Wir setzen in (1) ein:

$$-11{\cdot}88 = -18{\cdot}40 + 6{\cdot}95 - 3{\cdot}09 + C$$

$$\boldsymbol{C = +2{\cdot}6_6}$$

$$\boldsymbol{C_0 = C - 1{\cdot}5 \cdot \log 207{\cdot}2 = -0{\cdot}8_1}$$

Der mögliche Fehler für den Dampfdruck ist schon in dem für λ mit berücksichtigt, da sich p mit λ entgegengesetzt ändert, so dass

[1]) Apparatur siehe Zeitschr. f. Physik **15**, 312 (1923).

[2]) Auch bei Keesoms tiefsten Punkten zeigt sich ein leichtes Fallen der $\beta\nu$-Werte.

die Fehler im Endresultat gegeneinander wirken. Die maximale Fehlergrenze ist also $\pm 0{\cdot}2$.

Die chemische Konstante des Bleis ist daher um $\Delta C = 0{\cdot}8 \pm 0{\cdot}2$ grösser als der theoretische Wert.

Egerton (loc. cit.) findet aus seinen Dampfdruckmessungen den theoretischen Wert der chemischen Konstanten bestätigt. Wie man aus Fig. 1 sieht, kann man aber, falls man sich auf Egertons Dampfdrucke beschränkt, infolge der Streuung der Einzelpunkte, die Verdampfungswärme noch in ziemlich weiten Grenzen variieren, so dass dieses Ergebnis nichts besagt.

Wolfram. Hier liegen Dampfdruckmessungen über ein sehr grosses Temperaturintervall von Langmuir vor. Herr Lange (loc. cit.) bestimmte die spezifische Wärme bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs und berechnet daraus $\Delta C = + 1{\cdot}9 \pm 0{\cdot}7$. Einzelheiten der Rechnung siehe bei Lange.

Wie schon oben angedeutet, zeigt sich nun, dass die Abweichungen vom theoretischen Wert, die alle nach der Seite zu grosser chemischer Konstanten liegen, um so grösser sind, je grösser die Verdampfungswärme, bzw. bei zweiatomig verdampfenden Substanzen, die Summe aus dieser und der Dissoziationswärme ist, d. h. je grösser der Energieunterschied zwischen Kondensat und einatomigen Dampf (gerechnet pro Grammatom und am abs. Nullpunkt Q_0). In Fig. 2 ist ΔC als Funktion von Q_0 so aufgetragen, dass die Länge des Striches die Fehlergrenzen repräsentiert. Die benutzten Q_0-Werte sind in kcal: H_2 0·2, A 1·8, Hg 15·5, K 22, Na 25, J 26, Br 29, Cl 32, Pb 50·5 und W 212. Wir wollen vorläufig eine gewisse Proportionalität feststellen, die Gerade

$$\Delta C = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-2}\, Q_0$$

schneidet die meisten Substanzen innerhalb der Fehlergrenzen.

Das würde also heissen, da nach der Troutonschen Regel $\frac{\lambda}{T}$ ungefähr konstant ist, dass die hochsiedenden Substanzen alle grosse Abweichungen zeigen müssten. Leider liegen für die Dampfdrucke der hauptsächlich in Betracht kommenden Elemente **Kupfer, Silber, Gold** noch nicht so genaue Messungen vor, dass man die für die Berechnung den Hauptanteil ausmachende Verdampfungswärme mit ausreichender Sicherheit bestimmen könnte. Doch zeigt eine Überschlagsrechnung mit den vorliegenden Werten, dass die Konstanten bedeutend zu gross herauskommen.

Die Dampfdrucke von **Platin** und **Molybdän** hat Langmuir gemessen, doch fehlen hier die spezifischen Wärmen bei sehr tiefen und

sehr hohen Temperaturen. Rechnet man $\beta\nu$ nach Lindemann aus und macht man plausible Annahmen über die Atomwärme bei hohen Temperaturen, so erhält man auch hier erheblich zu grosse Konstanten. Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, die spezifische Wärme dieser Elemente bei tiefen Temperaturen zu messen.

Über die Dampfdrucke des **Kohlenstoffs** liegen aus neuester Zeit einige Angaben vor[1]). Diese gehen davon aus, dass die Kratertempe-

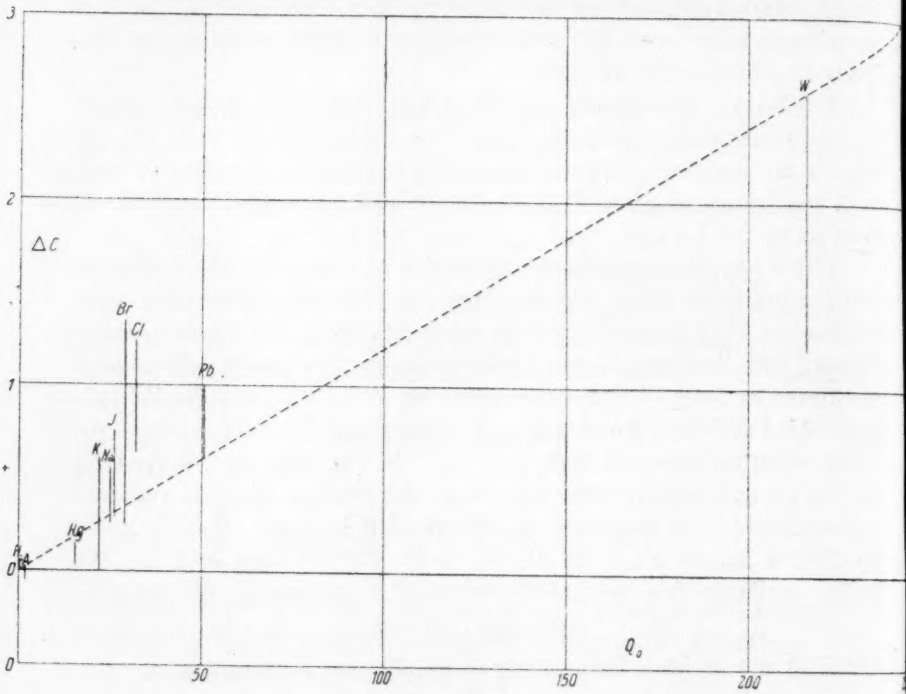


Fig. 2.

ratur die Sublimationstemperatur ist, da sie innerhalb gewisser Grenzen von der Strombelastung unabhängig ist, dagegen mit dem Druck variiert. Neue Messungen von H. Kohn und M. Guckel[2]) geben eine Bestätigung des theoretischen Wertes der Konstanten. Doch sind, abgesehen von der nicht unwidersprochen gebliebenen obigen Annahme[2]), auch noch Unstimmigkeiten bei kleineren Drucken vorhanden, so dass von irgendeiner Sicherheit dieses Resultats nicht gesprochen werden

[1]) K. Fajans, Zeitschr. f. Physik **1**, 101 (1920).
[2]) Die Naturwissenschaften **12**, 139 (1924).

kann. Ausserdem ergeben neue Messungen des Dampfdrucks der Kohle, die Wertenstein und Jedrzjewski[1]) nach der Methode von Langmuir zwischen 2800° und 3500° abs. ausgeführt haben, ganz andere Resultate ($\lambda_0 = 216$ kcal gegen etwa 140 bei Kohn und Siedetemperatur 5100° gegen 4200° abs.). Daraus errechnet man die Konstante um $+ 2{\cdot}2$ grösser als der theoretische Wert, also in sehr guter Übereinstimmung mit Fig. 2.

Für den **einatomigen Wasserstoff** würde sich aus Fig. 2 ein ΔC von ungefähr $+ 0{\cdot}55$ ergeben ($C_0 = 48$ kcal). Aus Wohls Explosionsversuchen[2]) resultiert nur eine Verknüpfung der Werte der Dissoziationswärme und der chemischen Konstanten, die Begrenzung für beide ist aber relativ unsicher. Jedenfalls steht nach freundlicher Mitteilung von Herrn Wohl ein ΔC von $+ 0{\cdot}5_5$ mit seinen Versuchen noch nicht in Widerspruch.

Schliesslich soll noch die kürzlich erschienene Arbeit von Scott[3]) über die Dampfdrucke des flüssigen **Rubidiums** und **Cäsiums** erwähnt werden. Auf Grund dieser errechnet er die chemischen Konstanten und findet für beide ein $\Delta C = + 0{\cdot}06 \pm 0{\cdot}16$. $\beta\nu$ ermittelt er nach Lindemann zu 68·1 für *Rb* und 49·5 für *Cs*. Bestimmt man aber die Konstante von Lindemanns Formel aus dem neu gemessenen $\beta\nu$ des analog gebauten Natriums, so wird $\beta\nu\,(Rb) = 57$ und $\beta\nu\,(Cs) = 42$, und $\Delta C\,(Rb) = + 0{\cdot}3_0$, $\Delta C\,(Cs) = + 0{\cdot}2_6$, wieder in Übereinstimmung mit Fig. 2. ($\lambda_0\,(Rb) = 20$, $\lambda_0\,(Cs) = 18$ kcal). Über die Fehlergrenzen lässt sich wegen des unsicheren ν nichts angeben. Messungen der spezifischen Wärme beider Elemente bei der Temperatur des festen und flüssigen Wasserstoffs sind im Gange.

Zusammenfassend können wir sagen, dass keine der bisherigen Messungen mit unserer obigen Annahme im Widerspruch steht.

Bevor man annimmt, dass die bisherige Theorie der chemischen Konstanten nicht in Ordnung ist, müssen erst noch die trivialeren Erklärungsmöglichkeiten diskutiert werden. Bei der Festsetzung der Fehlergrenzen hat man ja immer nur die Fehler berücksichtigt, die man kennt, und es ist nicht unmöglich, dass die stillschweigend gemachten Annahmen nicht zutreffen. Zu diesen gehört, dass der Dampf einatomig ist und der idealen Gasgleichung gehorcht und ferner, dass die Atomwärme des Dampfes bei konstantem Druck gleich $\frac{5}{2} R$ ist.

---

[1]) Comp. rend. **177**, 316 (1923), zitiert nach Phys. Ber. **1924**, 414.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 49 (1924).
[3]) Phil. Mag. (6) **47**, 32.

Die Einatomigkeit des Dampfes ist beim Quecksilber[1]) zwischen 275° und 356° C., beim Natrium[2]) zwischen 750° und 920° C. und beim Kalium[2]) zwischen 680° und 1000° C. durch Messung des Verhältnisses $\frac{C_P}{C_v}$ erwiesen worden. Ferner haben Nernst[3]) und v. Wartenberg[4]) die Dampfdichte einer Reihe von Metallen bei Temperaturen vom Siedepunkt aufwärts untersucht. Sie fanden, dass Blei, Silber, Thallium und Zink bei allen untersuchten Temperaturen einatomig verdampfen, während Zinn, Antimon, Wismut und einige Metalloide erst bei höheren Temperaturen in den einatomigen Zustand übergehen[5]). Bei kleineren Sättigungsdrucken wird zwar mit dem Volumen auch der Dissoziationsgrad vergrössert, doch wirkt die fallende Temperatur im entgegengesetzten Sinne. Bevor man über die eventuelle Dissoziationswärme etwas weiss, kann man also nicht mit Sicherheit sagen, dass die einatomigen Dämpfe auch bei kleinen Drucken einatomig bleiben[6]). Folgendes Argument scheint mir jedoch dafür zu sprechen: Man kennt bisher keine Substanz, die in regulären Atomgittern kristallisiert — also sich im festen Zustand thermisch einatomig verhält — und keinen einatomigen Dampf aussendet. Beide Eigenschaften entspringen ja auch der Tatsache, dass die vom Atom ausgehenden Kraftfelder sehr symmetrisch gestaltet sein müssen. Da nun alle hier betrachteten Elemente mit Ausnahme des Quecksilbers regulär kristallisieren, so kann man wohl — zwar nicht mit absoluter Sicherheit — aber doch mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Abweichungen der chemischen Konstanten nicht von einer eventuellen Mehratomigkeit des Dampfes herrühren.

Wasserstoff und Argon sind die einzigen Elemente, bei denen die Abweichung vom idealen Gaszustand bei der Bestimmung der chemischen Konstanten berücksichtigt worden ist, da bei ihnen bei relativ

---

[1]) A. Kundt und E. Warburg, Pogg. Ann. **157**, 353 (1876).

[2]) M. Robitzsch, Ann. d. Physik **38**, 1027 (1912).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 622 (1903).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 381 (1906); Zeitschr. f. anorg. Chemie **56**, 320 (1908).

[5]) Die Argumente, die Kohn und Guckel (loc. cit.) für die Einatomigkeit des Kohlenstoffdampfes anführen, sind wohl nicht stichhaltig. Denn abgesehen von den oben angeführten Bedenken ist der Wert, den sie für die Verdampfungswärme aus dem Nernstschen Theorem im Fall des zweiatomigen Dampfes errechnen, abhängig von der Wahl des Trägheitsmomentes des Kohlenstoffmoleküls, wobei man natürlich noch den weitesten Spielraum hat.

[6]) Hier liesse sich mit der von Volmer angegebenen Methode der Dampfdichtebestimmungen bei sehr kleinen Drucken die Entscheidung treffen.

hohen Drucken gerechnet wurde. Bei den übrigen Elementen handelt es sich meist um Drucke von höchstens einigen Millimetern, bei denen, wie eine Überschlagsrechnung mit der Nernstschen[1]) oder Berthelotschen[2]) Zustandsgleichung zeigt, eine Korrektion vollständig zu vernachlässigen ist. Aus der annähernden Gültigkeit der Troutonschen Regel folgt, dass man auch bei den hoch siedenden Substanzen das Theorem der übereinstimmenden Zustände in erster Näherung anwenden kann, was für die Benutzbarkeit der obigen Zustandsgleichungen notwendig ist. Dass bei Annäherung an den Sättigungszustand die Zustandsgleichung des Gases sich nicht mehr sehr stark ändert, ist zwar nicht selbstverständlich, aber experimentell erwiesen.

Die Atomwärme der einatomigen Dämpfe könnte vielleicht dadurch vergrössert sein, dass bei hohen Temperaturen die Rotationsfreiheitsgrade der Atome schon erregt sind. Für eine Überschlagsrechnung wurden die Trägheitsmomente der Atome grössenordnungsmässig errechnet. Ein Vergleich mit dem Rotationsstieg der spezifischen Wärmen des Wasserstoffs[3]) zeigt, dass dies allerhöchstens beim Wolfram ein wenig zu einer scheinbaren Vergrösserung der chemischen Konstanten beitragen könnte, die grosse Differenz aber lange nicht erklären kann. Beim Quecksilber, Natrium und Kalium hat ja ausserdem die direkte Messung den Wert $5/2\ R$ bestätigt.

Darauf, dass bei den hier vorkommenden Temperaturen inneratomare Umwandlungen, die das Resultat natürlich fälschen würden, nicht in Betracht kommen, ist schon von verschiedenen Seiten hingewiesen worden.

So wird man also damit rechnen müssen, dass der theoretische Wert der chemischen Konstanten noch einer Korrektur bedarf. Dazu liegen schon einige Arbeiten von Schottky[4]) vor. Er zeigt, dass, falls das Gewicht des untersten Quantenzustandes im gasförmigen (p) und im festen (p') Zustande nicht gleich ist, zur chemischen Konstanten noch ein Zusatzglied $\Delta C = \lg \frac{p}{p'}$ hinzutritt. Er führt Gründe dafür an, dass p immer grösser oder gleich p' sein muss, woraus ein positives Vorzeichen für ΔC folgt, wie es ja auch die Beobachtungen ergeben. Dass im Gas der unterste Quantenzustand von 1 verschieden sein kann,

---

[1]) Siehe z. B. Nernst, Theoretische Chemie, Stuttgart 1921, S. 796.
[2]) Siehe z. B. Nernst, Theoretische Chemie, Stuttgart 1921, S. 254.
[3]) A. Eucken, Berl. Ber. 141 (1912).
[4]) Physik. Zeitschr. **22**, 1 (1921); **23**, 9, 448 (1922).

erklärt er durch die Möglichkeit, dynamisch auf verschiedene Weise den gleichen Energiezustand realisieren zu können (Atommodell). Er setzt p' gleich 1 und meint — nach dem damaligen Stand der Kenntnisse der Konstanten — dass der normale Wert beim Argon, Quecksilber und Zink und Cadmium mit der geraden Zahl der Aussenelektronen gegenüber der ungeraden beim Natrium und Kalium zusammenhängt. In der 2. und 3. Arbeit kommt er jedoch zu dem Schluss, dass die obige Erklärung durch die Atomsymmetrie nicht aufrecht erhalten werden kann. Er zieht den Fall in Betracht, dass im festen Körper noch Konstellationen mit so geringen Energieunterschieden möglich sind, dass eine Umwandlung noch unterhalb der Temperaturen, bei denen die Messungen beginnen, stattfindet; dann hätte man mit $p' = 2$ zu rechnen. Da er aus anderen Überlegungen für das Gas $p = 2$ für wahrscheinlich hält, so folgt, dass die Substanzen mit $\Delta C = +0{\cdot}3$ (*Na*, *K*) die im Sinne des Nernstschen Theorems normalen wären ($p' = 1$), während den mit normaler Konstante ein $p' = 2$ zukommen würde.

Dazu ist vom Standpunkt der neuen Beobachtungen folgendes zu sagen: Nach der zuletzt erwähnten Annahme können keine grösseren Abweichungen als $\log 2 = 0{\cdot}3$, wie sie jetzt gefunden worden sind, erklärt werden, es sei denn, dass man für das Gas grössere p als 2 annehmen wollte. Dass der auch schon von Schottky fallen gelassene Einfluss der geraden resp. ungeraden Zahl der Aussenelektronen nicht zutrifft, sei nur erwähnt. Ferner würde der Wert von ΔC verlangen, dass beim Quecksilber sich p/p' wie 6/5, beim Blei wie 6/1, und beim Wolfram sogar wie 100/1 verhält; diese Zahlen sind nicht sehr wahrscheinlich. Weiterhin sollte man nach Schottky annehmen, dass vom Standpunkt des Atommodells analog gebaute Elemente die gleichen Abweichungen zeigen. Wenn auch die Fehlergrenzen augenblicklich noch so gross sind, dass man bei den Alkalimetallen und den Halogenen noch je den gleichen Wert der Konstante annehmen könnte, so spricht doch die Reihenfolge der Mittelwerte im Sinne von Q_0 (*Cs* 0·26, *Rb* 0·3, *K* 0·3, *Na* 0·4 und *J* 0·52, *Br* 0·80, *Cl* 0·93) sehr dagegen. Schliesslich müsste bei diesen Überlegungen noch berücksichtigt werden, dass bei der Kondensation die äussersten Elektronenbahnen verändert werden, sei es, dass sich wie beim Zusammentritt zweier Chloratome zum Molekül überhaupt ganz andere Bahnen ausbilden werden, sei es, dass sie wie beim Argon nur etwas deformiert werden, und zwar wird diese Veränderung der Elektronenbahnen umso stärker sein, je grösser Q_0 ist. Wahrscheinlich führt hier, wie dies

Schottky[1]) in einer neuen Arbeit schon begonnen hat, die Betrachtung des Phasenraums der Atomkerne und Elektronen anstatt des der unveränderlich gedachten Atome weiter.

Die Abhängigkeit des ΔC von Q_0 ist nicht so aufzufassen, dass bei Berechnung der Konstanten eines Gases aus verschiedenen Reaktionen mit verschiedenen Q_0 auch verschiedene Werte der Konstanten resultieren würden. Dies würde ja bedeuten, dass am Nernstschen Theorem eine Korrektion anzubringen ist, wie es übrigens Schottkys Betrachtungen zur Folge haben. Der Einfluss des aus dem Verdampfungs- bzw. Dissoziationsgleichgewicht ermittelten Q_0 ist vielmehr so zu betrachten, dass durch dies eine nur dem Gase selbst anhaftende Grösse charakterisiert wird, die die Abweichung der Konstante vom theoretischen Wert bedingt. Dies folgt aus der Doppelbestimmung der chemischen Konstanten des Wasserstoffs. v. Kohner und Winternitz[2]) haben C aus der Reaktion $Hg + H_2O = HgO + H_2$ zu $-1{\cdot}23 \pm 0{\cdot}15$ berechnet. Berücksichtigt man die neuen Daten der spezifischen Wärme des Quecksilbers, so ergibt sich jetzt $C = -1{\cdot}11 \pm 0{\cdot}15$, also zufällig derselbe Mittelwert wie aus der oben angeführten Berechnung aus dem Sublimationsgleichgewicht. Wenn auch die Fehlergrenze bei Kohner und Winternitz noch recht beträchtlich ist, müsste doch bei dem sehr grossen Q_0 dieser Reaktion gegenüber dem verschwindenden der Verdampfung der Unterschied von C bedeutend grösser sein, wenn ΔC in dem oben angeführten Sinne von Q_0 abhängen sollte. Man kann beispielsweise das aus dem Verdampfungs- bzw. Dissoziationsgleichgewicht berechnete Q_0 als Massstab für die Unidealität des betreffenden Gases betrachten. Dabei ist jedoch nicht gemeint, dass die chemische Konstante nur scheinbar geändert erscheint, weil durch diese Unidealität Zustandsgleichung und spezifische Wärme des Gases — in der Rechnung unberücksichtigt — beeinflusst worden sind (dies ist schon oben besprochen worden), sondern dass die Wirkung auf die Konstante auf direktere Weise erfolgt.

In diesem Sinne ist eine Erklärungsmöglichkeit von besonderem Interesse, auf die Bennewitz[3]) hingewiesen hat. Rechnet man nämlich mit einer Entartung der Gase, so erhält man mit Nernst[4]) die chemische Konstante als einen Grenzwert, den man aus dem Abfall der spezifischen Wärme des entartenden Gases berechnen

[1]) Ann. d. Physik **68**, 481 (1922).
[2]) Physik. Zeitschr. **15**, 393 (1914).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie (dieser Band S. 725).
[4]) Die Grundlagen, S. 166.

kann. Da nun die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte auf Gestalt und Parameter der Funktion der spezifischen Wärme Einfluss haben müssen, so muss sich dieser auch in dem Wert der chemischen Konstanten auswirken. Hiermit stimmen unsere Beobachtungen insofern überein, als die Kräfte umso grösser sein werden, je grösser Q_0 ist, wodurch der kontinuierliche Anstieg von ΔC gut erklärt wird[1]). Quantitative Rechnungen stehen jedoch noch aus.

Zur weiteren Klärung dieser Frage sind in erster Linie neue Messungen erforderlich, sowohl um neue Konstanten zu erhalten — hier sind besonders die hochsiedenden Elemente von Interesse — als auch um die Fehlergrenzen zu verkleinern. Dabei handelt es sich hauptsächlich darum, die Dampfdrucke so genau zu messen, dass die Verdampfungswärme auf wenige Promille sicher errechnet werden kann. Ferner wird noch durch Versuche ganz sicherzustellen sein, dass die Metalldämpfe lediglich aus Atomen bestehen.

Zusammenfassung.

1. An Hand neuer Bestimmungen werden z. T. sehr erhebliche Abweichungen der chemischen Konstanten vom theoretischen Wert festgestellt.

2. Es wird gezeigt, dass diese Abweichungen umso grösser sind, je grösser der Energieunterschied zwischen einatomigem Gas und Kondensat ist.

3. Die Erklärungsmöglichkeiten werden besprochen.

[1]) In diesem Zusammenhange wäre vielleicht auch erklärlich, weshalb Chlor, Brom und Jod (Fig. 2) oberhalb der Geraden, die natürlich nur eine vorläufige Darstellung bezwecken soll, liegen. Beim Verdampfungsvorgang ist Q_0 nämlich ein Mass für die nach allen Seiten wirkenden Kräfte, während bei der Dissoziation die Kräfte zwischen den Atomen nur in einer Richtung wirken.

Berlin, Phys.-Chem. Institut der Universität.
10. April 1924.

Zur Theorie der thermodynamischen Phasengrenzpotentiale.

Von

E. Abel.

(Eingegangen am 6. 4. 24.)

Vor geraumer Zeit habe ich zur Theorie der elektromotorischen Kräfte in mehrphasigen und nichtwässerigen einphasigen Systemen einige Überlegungen publiziert[1]). Seither ist zu diesem Gegenstande eine grosse Reihe von Arbeiten theoretischen und experimentellen Inhaltes erschienen[2]), ohne dass die Sachlage, wie es scheint, eine völlige Klärung erfahren hätte[3]). Ein Beitrag zu dieser Frage soll im folgenden gegeben werden.

1. Zwischen zwei nur beschränkt mischbaren Lösungsmitteln I und II sei einmal der Elektrolyt $\overset{\mu}{M}_{\sigma}^{+}\overset{\sigma}{S}_{\mu}^{-}$, das andere Mal der Elektrolyt $\overset{\nu}{N}_{\tau}^{+}\overset{\tau}{T}_{\nu}^{-}$ im Gleichgewichte verteilt; dann ist das thermodynamische Potential[4]) an der Grenzfläche I | II[5]) im ersten Falle

$$\varepsilon_M = \frac{RT}{\mu} \ln \frac{k_M^{\cdot}[M^{\cdot}]_{\mathrm{I}}}{[M^{\cdot}]_{\mathrm{II}}} = \frac{RT}{\mu} \ln \frac{k_M^{\cdot}}{z_M^{\cdot}},$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 612 (1906). Bei dieser Gelegenheit seien zwei Druckfehler richtiggestellt: S. **613**, erste Zeile, soll es beidemal statt $x\ n_{\mathrm{II}}$, S. 623, erste Zeile, statt „durch" „durchwegs" heissen.

[2]) Da ich in anderem Zusammenhange ausführlich auf diesen Gegenstand zurückzukommen denke, sei eine Literaturzusammenstellung hier unterlassen.

[3]) Vgl. aus jüngster Zeit E. Baur und H. Wild, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 421 (1922); H. Wild, Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 1 (1922); E. Baur, Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 39 (1922); R. Beutner, Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 472 (1923); A. Gyemant, Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 475 (1923).

[4]) Im folgenden nur kurzweg Potential genannt.

[5]) Vgl. E. Abel, loc. cit.

im zweiten Falle

$$\varepsilon_N = \frac{RT}{\nu} \ln \frac{k_N^{\cdot}[N^{\cdot}]_{\mathrm{I}}}{[N^{\cdot}]_{\mathrm{II}}} = \frac{RT}{\nu} \ln \frac{k_N^{\cdot}}{\varkappa_N^{\cdot}},$$

wenn $[M^{\cdot}]$ und $[N^{\cdot}]$ (mit dem bezüglichen Index) die $\overset{\mu}{M}^{+}$- und $\overset{\nu}{N}^{+}$-Ionenkonzentrationen im Verteilungsgleichgewicht, $k^{\cdot}$ (mit dem bezüglichen Index) den spezifischen Verteilungskoeffizient, $\varkappa^{\cdot}$ (mit dem bezüglichen Index)

$$\left(= \frac{[M^{\cdot}]_{\mathrm{II}}}{[M^{\cdot}]_{\mathrm{I}}}, \quad \text{bzw.} \quad \frac{[N^{\cdot}]_{\mathrm{II}}}{[N^{\cdot}]_{\mathrm{I}}}\right)$$

den effektiven Verteilungskoeffizient des bezüglichen Kations zwischen I und II bedeuten, wie sich letzterer entsprechend den jeweiligen Dissoziationsverhältnissen des Elektrolyten und dem (spezifischen) Verteilungskoeffizienten seines undissoziierten Anteiles automatisch einstellt.

2. Superposition dieser beiden Verteilungsgleichgewichte führt zu einem Verteilungsgleichgewicht des Elektrolytgemisches $M_\sigma S_\mu + N_\tau T_\nu$ zwischen I und II; die diesem Gleichgewicht zugeordneten Grössen seien zur Unterscheidung von den bezüglichen Grössen der Einzelgleichgewichte überstrichen. Eine Kette aus diesem System und beiderseits aus M-N-Elektroden solcher Zusammensetzung [1]), dass diese jeweils mit dem „Halbsystem" I, bzw. II im Gleichgewichte stehen, hat aus thermodynamischen Gründen die EMK Null; es ist daher

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{RT}{\mu} \ln \frac{P_{M,\mathrm{I}}}{[\bar{M}^{\cdot}]_{\mathrm{I}}} + \frac{RT}{\mu} \ln \frac{k_M^{\cdot}}{\varkappa_M^{\cdot}} + \frac{RT}{\mu} \ln \frac{[\bar{M}^{\cdot}]_{\mathrm{II}}}{P_{M,\mathrm{II}}} \\ &= \frac{RT}{\nu} \ln \frac{P_{N,\mathrm{I}}}{[\bar{N}^{\cdot}]_{\mathrm{I}}} + \frac{RT}{\nu} \ln \frac{k_N^{\cdot}}{\varkappa_N^{\cdot}} + \frac{RT}{\nu} \ln \frac{[\bar{N}^{\cdot}]_{\mathrm{II}}}{P_{N,\mathrm{II}}}, \end{aligned}$$

sofern P (mit den entsprechenden Indizes) die der Elektrodenzusammensetzung zugeordneten Lösungstensionen von M und N in den beiden Lösungsmitteln I und II bedeuten. Dann ist auch

$$\begin{aligned} &\left(\frac{RT}{\mu} \ln \frac{P_{M,\mathrm{I}}}{[\bar{M}^{\cdot}]_{\mathrm{I}}} - \frac{RT}{\nu} \ln \frac{P_{N,\mathrm{I}}}{[\bar{N}^{\cdot}]_{\mathrm{I}}}\right) + \left(\frac{RT}{\mu} \ln \frac{k_M^{\cdot}}{\varkappa_M^{\cdot}} - \frac{RT}{\nu} \ln \frac{k_N^{\cdot}}{\varkappa_N^{\cdot}}\right) \\ &\qquad + \left(\frac{RT}{\mu} \ln \frac{[\bar{M}^{\cdot}]_{\mathrm{II}}}{P_{M,\mathrm{II}}} - \frac{RT}{\nu} \ln \frac{[\bar{N}^{\cdot}]_{\mathrm{II}}}{P_{N,\mathrm{II}}}\right) = 0, \end{aligned}$$

[1]) Diese Elektroden müssen beiderseits hinsichtlich jeder ihrer Komponenten den gleichen Dampfdruck besitzen, also, sofern M und N unbeschränkt mischbar sind (Legierung ohne Mischungslücke), die gleiche Zusammensetzung haben; vgl. A. Gyemant, loc. cit. Von einer Verschiedenheit der Oberflächenspannungen [M. Cantor, Ann. d. Physik [2] **67**, 683 (1899)] wird abgesehen, wie überhaupt bei obigen Überlegungen Oberflächenwirkungen (Adsorptionen) ausser Berücksichtigung bleiben sollen.

in welchem Ausdrucke die beiden endständigen Klammerausdrücke wegen des bestehenden Einzelgleichgewichtes einzeln gleich Null sind; daher gilt

$$\frac{RT}{\mu}\ln\frac{k_M'}{\varkappa_M'} = \bar{\varepsilon}_M = \frac{RT}{\nu}\ln\frac{k_N'}{\varkappa_N'} = \bar{\varepsilon}_N = \bar{\varepsilon},$$

eine Beziehung, die sich auch unmittelbar aus der Erwägung ergibt, dass an derselben Stelle nur ein Potential herrschen kann.

3. Die in dieser Beziehung auftretenden $\bar{\varkappa}$ seien im Hinblick auf den theoretisch notwendigen Umsatz zwischen $M_\sigma S_\mu$ und $N_\tau T_\nu$ von den $\varkappa$ (§ 1) zunächst verschieden angenommen, sie werden sich aber diesen $\varkappa$ auf jeden Fall um so mehr nähern, je weitgehender dissoziiert (im Sinne der klassischen Elektrolyttheorie, die in vorliegender Publikation noch zugrunde gelegt wird) wir die Elektrolyte annehmen dürfen. Bei (praktisch) vollständiger Dissoziation wird $\bar{\varkappa} = \bar{\varkappa}_\infty = \varkappa_\infty$, wenn mit letzterem Symbol der effektive Ionenverteilungskoeffizient bei unendlicher Verdünnung bezeichnet wird. Ob wir diesen Grenzfall in der Tat erreichen können, kann hier ausser Diskussion bleiben; wesentlich ist nur, dass es gedanklich einen Bereich geben muss (der nach der Seite wachsender Verdünnung unbegrenzt ist), in welchem die Zusammenlegung der Einzelgleichgewichte zu dem Gleichgewichtsgemisch praktisch, d. h. mit jeder beliebigen Annäherung, ohne Konzentrationsverschiebungen erfolgen kann. Von diesem Konzentrationsbereich sei im folgenden zunächst die Rede.

4. In dem genannten Bereich, in welchem also die gestrichenen Grössen wieder durch die ungestrichenen zu ersetzen sind, wobei noch der Index $_\infty$ zugefügt sei, ist mithin, wenn mit G ein γ-wertiges Kation bezeichnet wird,

$$\frac{RT}{\gamma}\ln\frac{k_G'}{\varkappa_{G_\infty}'} = \varepsilon_\infty$$

$$\varkappa_{G_\infty}' = k_G' e^{-\gamma\frac{\varepsilon_\infty}{RT}} = a_\infty^\gamma k_G',$$

wo a_∞ eine vom Kation und natürlich auch vom Anion, also überhaupt vom Elektrolyten unabhängige, bloss von der Art der beiden Lösungsmittel abhängige Konstante ist. Da nun k_G' der Natur der Sache nach eine spezifische, nur von G abhängige Grösse darstellt, so muss das gleiche auch für $\varkappa_{G_\infty}'$ gelten. Bei — in unserem Sinne — vollständiger Dissoziation ist also der effektive Kationverteilungskoeffizient eine spezifische Kationeigenschaft; für alle Kationen gleicher Wertigkeit ist er proportional dem spezifischen. Bei vollständiger Dissozia-

tion ist das Potential an der Grenzfläche I | II konstant; das Potential hängt lediglich von der Natur der aneinander grenzenden Lösungsmittel, nicht aber von Natur und Konzentration des Gelösten ab.

5. Ebenso wie durch Kationkonzentrationen kann das Grenzpotential bei Verteilungen selbstverständlich auch durch Anionkonzentrationen dargestellt werden. Aus der Gleichheit der Arbeit (die Null ist) bei Überführung einerseits des undissoziierten Anteils, anderseits seiner Ionen durch die Grenzfläche I | II folgt bekanntlich, z. B. für die Verteilungen nach § 1,

$$\sigma RT \ln \frac{k_M'}{\varkappa_M'} = \mu RT \ln \frac{\varkappa_S'}{k_S'},$$

sofern mit k_S' und $\varkappa_S'$ der spezifische und der effektive Verteilungskoeffizient des Anions $\overset{\sigma-}{S}$ bezeichnet wird, und hieraus, sowie auch aus analogen Überlegungen wie in § 2 unter Ersatz der *M-N-* durch *S-T-*Elektroden für ein α-wertiges Anion A:

$$\varkappa_{A\infty}' = \frac{1}{a_\infty^\alpha} k_A'.$$

Zusammengehalten mit § 4 sind also bei vollständiger Dissoziation die effektiven Ionenverteilungskoeffizienten spezifische Ioneneigenschaften. Ihr Verhältnis zu den bezüglichen spezifischen Ionenverteilungskoeffizienten ist für Kation und Anion gleicher Wertigkeit ($\gamma = \alpha$) einander reziprok.

6. Unter der Voraussetzung des § 3 folgt in Zusammenhalt mit der Forderung nach Elektroneutralität, indem wir $\overset{\gamma+}{G}$ und $\overset{\alpha-}{A}$ dem Elektrolyten $G_\alpha A_\gamma$ entstammend denken,

$$\varkappa_{G\infty}' = \varkappa_{A\infty}' = \varkappa_\infty.$$

Bei unendlicher Verdünnung verteilen sich sämtliche Ionen zwischen gleichen Lösungsmitteln gleich.

Somit ist

$$a_\infty^\gamma k_G' = \frac{1}{a_\infty^\alpha} k_A'$$

oder

$$\frac{k_G'}{k_A'} = \frac{1}{a_\infty^{\gamma+\alpha}}.$$

Hieraus folgt — und zwar im Hinblick auf den annahmegemäss spezifischen Charakter der k ohne Einschränkung —, indem wir einerseits demselben A verschiedene γ-wertige G, anderseits demselben G

verschiedene α-wertige A zuordnen: alle spezifische Verteilungskoeffizienten gleichwertiger Kationen sind untereinander gleich und alle spezifische Verteilungskoeffizienten gleichwertiger Anionen sind untereinander gleich.

Da in obige Beziehung nur die Summe $\gamma + \alpha$ eingeht, so bleibt das Verhältnis des spezifischen Verteilungskoeffizienten von Kation und Anion unverändert, sofern ihre Wertigkeitssumme die gleiche bleibt, im besonderen also besteht in bezug auf Wertigkeit von Kation und Anion Symmetrie. Diese Folgerung liegt auch eingeschlossen in der sich unmittelbar ergebenden Beziehung

$$\frac{k_{G_1}}{k_{G_2}} = a_\infty^{\gamma_2 - \gamma_1} \quad \text{und} \quad \frac{k'_{A_1}}{k'_{A_2}} = a_\infty^{\alpha_1 - \alpha_2},$$

wenn γ_1 und γ_2 die Wertigkeiten der beiden Kationen G_1 und G_2, α_1 und α_2 jene der Anionen A_1 und A_2 bedeuten. Für Ionen (Anionen und Kationen) verschiedener Wertigkeit würde also, sofern nur $a \neq 1$, der Satz gelten, dass der (arithmetischen) Veränderung der Wertigkeit geometrische Veränderung des spezifischen Verteilungskoeffizienten entspricht.

7. Der Übergang von unendlich verdünnter Verteilung zu Verteilungen eines Elektrolyten ($G_\alpha A_\gamma$) in beliebiger Konzentration[1]) ergibt sich unmittelbar aus der Bemerkung, dass zufolge der Beziehung

$$\varkappa_G^{\alpha} \varkappa'^{\gamma}_A = \varkappa_G^{\alpha+\gamma} = \varkappa'^{\alpha+\gamma}_A = k_G^{\alpha} k'^{\gamma}_A = \frac{K_2}{K_1} k_{\text{undiss.}}$$

(K_1 und K_2 Dissoziationskonstanten von $G_\alpha A_\gamma$ in I und II, $k_{\text{undiss.}}$ Verteilungskoeffizient des undissoziierten Anteils) der effektive Verteilungskoeffizient der Ionen eines Einzelelektrolyten unabhängig sein muss von dessen Konzentration. Daher gelten sämtliche, oben für unendliche Verdünnung sich ergebende Zusammenhänge auch für beliebige Verdünnung:

$$\varkappa_G = \varkappa'_A = \varkappa_\infty = \varkappa = a^\gamma k_G = \frac{1}{a^\alpha} k'_A;$$

$$a = a_\infty; \qquad \varepsilon = \varepsilon_\infty.$$

Bei Verteilung von Einzelelektrolyten zwischen zwei Lösungsmitteln verteilen sich, unabhängig von Natur und

[1]) Den Konzentrationen ist natürlich hier wie im folgenden durchwegs die Grenze gesetzt, dass keine „Änderung des Mediums“ erfolgt.

Konzentration des Elektrolyten, alle Ionen gleich; das Potential an der Grenzfläche der beiden Lösungen ist von Natur und Konzentration des gelösten Elektrolyten unabhängig.

$$\frac{K_2}{K_1} k_{\text{undiss.}} = \varkappa^{\gamma+\alpha};$$

das mit dem Verteilungskoeffizienten des undissoziierten Anteils multiplizierte Verhältnis der Dissoziationskonstanten in zwei Lösungsmitteln setzt sich faktorell aus so viel gleichen Elementen ($\varkappa$) zusammen, als die Zahl der Bruchstücke beträgt, in welche das betreffende Elektrolytmolekel elektrolytisch dissoziiert; für Elektrolyte gleicher $\gamma + \alpha$-Summe, also insbesondere gleicher Type hat der genannte Ausdruck den gleichen Wert.

8. Für die Verteilung eines Elektrolytgemisches nach § 2 oder allgemeiner für die Verteilung der vier Ionen $\overset{\mu+}{M}$, $\overset{\nu+}{N}$, $\overset{\sigma-}{S}$, $\overset{\tau-}{T}$ zwischen zwei Lösungsmitteln in beliebiger Verdünnung ergeben sich in Verfolg des § 7 die drei unabhängigen Beziehungen

$$\bar{z}_M^{\sigma} \bar{z}'^{\mu}_S = \varkappa^{\sigma+\mu}$$

$$\bar{z}_N^{\tau} \bar{z}'^{\nu}_T = \varkappa^{\tau+\nu}$$

$$\bar{z}_M^{\tau} \bar{z}'^{\mu}_T = \varkappa^{\tau+\mu},$$

wo $\varkappa$ wieder den nach obigem generellen Ionenverteilungskoeffizienten für Ionen von Einzelelektrolyten bedeutet. Das aus diesem und aus den Anfangs-, Elektroneutralitäts-, Dissoziations- und (übrigen) Verteilungsgleichungen bestehende, zur Ermittlung jeder der vorhandenen Konzentrationen hinreichende und notwendige Gleichungssystem hat, wie man erkennt, die Beziehung

$$\bar{z}_M = \bar{z}_N = \bar{z}'_S = \bar{z}'_T = \varkappa$$

notwendig zur Lösung[1]). Ob allerdings diese Lösung immer auch eine physikalisch mögliche, d. h. die Lösung darstellt, lässt sich, wie ich von mathematischer Seite freundlichst aufmerksam gemacht werde, für den allgemeinen Fall beliebiger (reeller, positiver, ganzzahliger) Potenzen nicht behaupten, doch scheint mir der ganzen Sachlage nach

[1]) Die die Gleichheit der $\bar{z}$ beinhaltenden drei Gleichungen

$$\bar{z}_M = \bar{z}_N, \quad \bar{z}_N = \bar{z}'_S, \quad \bar{z}'_S = \bar{z}'_T$$

bedingen aus Identitätsgründen das Entfallen dreier Gleichungen des ursprünglichen

diesbezüglich wohl kaum ein Zweifel bestehen zu können, zumal z. B. im speziellen Fall der Mischung von Elektrolyten gleicher Type ($\mu = \nu$, $\sigma = \tau$) obige Gleichheit der $\bar{\varkappa}$ ($= \varkappa$) unmittelbar resultiert.

$$\bar{\varkappa} = \varkappa$$

bedeutet aber, dass der in § 7 enthaltene Satz allgemein, auch für Elektrolytgemische beliebiger Zusammensetzung und beliebiger Konzentration, gilt. Somit sind für ein gegebenes Lösungsmittelpaar die Verteilungskoeffizienten aller Ionen unter allen Bedingungen einander gleich[1]; jedem Lösungsmittelpaar ist bloss ein — von der Beschaffenheit der beiden Phasen allein abhängiger — Ionenverteilungskoeffizient zugeordnet. Da infolgedessen

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon [= \varepsilon_\infty]^2),$$

so gilt auch das oben für das Phasengrenzpotential Gesagte allgemein: Für ein gegebenes Lösungsmittelpaar ist das Grenzpotential von Natur und Konzentration des Gelösten unter allen Bedingungen unabhängig.

Gleichungssystems, nämlich von zwei der obigen Verteilungs- und einer der beiden Elektroneutralitätsgleichungen, indem jene für II

$$\mu [M']_{II} \bar{x}'_M + \nu [N']_{II} \bar{x}'_N = \sigma [S']_{II} \bar{x}'_S + \tau [T']_{II} \bar{x}'_T$$

hierdurch in die für I bestehende

$$\mu [M']_I + \nu [N']_I = \sigma [S']_I + \tau [T']_I$$

übergeht. — Herrn Dr. O. Redlich danke ich bestens für seine auf Lösung des allgemeinen Gleichungssystems hinzielenden Bemühungen.

[1]) Anmerkung während der Korrektur. Nach Absendung des Manuskriptes erhielt ich durch das Referat im Chem. Zentralblatt **1924** (23./IV), I, 2071 Kenntnis von einer kurz vorher erschienenen Abhandlung von Eugenie Siegler und R. Cernatesco über das Potential der Metalle in reinen Flüssigkeiten [Ann. scient. Univ. Jassy **12**, 155 (1923)], die mir dank der Freundlichkeit der Verfasser inzwischen als Separatum zugekommen ist. Über ein verwandtes Thema, den Mechanismus der Ausbildung einer Potentialdifferenz an der Grenze zweier Phasen, erschien schliesslich ganz kürzlich auch eine Studie von D. Reichinstein [Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 238 (1924, Maiheft)], die obige Schlussfolgerung als (unbewiesenes) „Postulat" zur Voraussetzung hat. Den theoretischen Ausführungen in beiden Arbeiten vermag ich mich keineswegs anzuschliessen.

[2]) Minder streng gelangt man zu dem gleichen Ergebnisse durch folgende Überlegung: Bei Verteilung von Elektrolytgemischen je im gleichen Lösungsmittelpaar ist die Gleichheit der bezüglichen Grenzpotentiale untereinander und mit dem Grenzpotential bei Verteilung von Einzelelektrolyten nach obigem offenbar dann evident, sofern sich ein Elektrolyt findet, der sich in allen diesen Verteilungsgleichgewichten unter praktisch vollständiger Dissoziation verteilen lässt, ohne Störung der Konzentrationsverhältnisse in den primären Verteilungsgleichgewichten, und dieser Möglichkeit bei entsprechend geringfügigem Zusatz steht gedanklich nichts im Wege.

9. Zu einem die gleichen Folgerungen bedingenden Ergebnisse gelangt man auch für den Fall, dass das Bestehen spezifischer Ionenverteilungskoeffizienten von vornherein abgelehnt, die Phasengrenzkraft also von vornherein Null gesetzt werden sollte; dann ist aus thermodynamischen Gründen für ein ξ-wertiges Element x mit dem Ion x_i

$$\frac{RT}{\xi}\ln\frac{P_{x,\mathrm{I}}}{[x_i]_\mathrm{I}}+\frac{RT}{\xi}\ln\frac{[x_i]_\mathrm{II}}{P_{x,\mathrm{II}}}=0,$$

also

$$\frac{[x_i]_\mathrm{II}}{[x_i]_\mathrm{I}}=\varkappa_x=\frac{P_{x,\mathrm{II}}}{P_{x,\mathrm{I}}},$$

und da die P als Integrationskonstanten spezifische Elementeneigenschaften sind, muss $\varkappa_x$ eine spezifische Ioneneigenschaft sein [1]), woraus sich dann, in Zusammenhalt mit Obigem, die vorhin gezogenen Schlüsse gleichfalls ergeben.

10. Galvanische Elemente vom „Danielltypus", aufgebaut aus denselben Metallen M und N [2]) in jeweils gleichkonzentrierten Metallionenlösungen, aber mit verschiedenen Lösungsmitteln, unterscheiden sich, wie ein einfacher, reversibler isothermer Kreisprozess leicht erkennen lässt, in ihren EMKK) um die Arbeitsdifferenz der Überführung eines Äquivalentes jedes der beiden Metallionen aus der einen Phase in die andere, somit, da die Überführungsarbeit pro Mol (Ion) von I zu II bei Gleichheit der entsprechenden Ionenkonzentrationen $RT\ln\varkappa$ ist, um den Betrag

$$E_\mathrm{II}-E_\mathrm{I}=\left(\frac{1}{\mu}-\frac{1}{\nu}\right)RT\ln\varkappa,$$

der bei gegebenem Lösungsmittelpaar nur von der Wertigkeit, nicht aber sonst von der Natur der Metalle abhängig ist. Für $\mu=\nu$ wird $E_\mathrm{II}=E_\mathrm{I}$; „Daniell"-Ketten mit gleichwertigen Metallen haben bei jeweils übereinstimmenden Metallionenkonzentrationen in allen Lösungsmitteln dieselbe EMK [4]).

---

[1]) Dieses auffallende Ergebnis hat mich seinerzeit [loc. cit. und Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 305 (1907)] die Existenz spezifischer Ionenverteilungskoeffizienten als notwendig erscheinen lassen; da nun aber die Existenz der letzteren nach vorliegenden Betrachtungen zu dem gleichen Ergebnisse führt, so entfällt dieser Schluss.

[2]) N sei positiver Pol.

[3]) Unter Vernachlässigung des Flüssigkeitspotentials.

[4]) Bei Einführung der elektrolytischen Lösungstensionen und der spezifischen Verteilungskoeffizienten gelangt man in Zusammenhalt mit § 6 naturgemäss zu dem gleichen Ergebnisse.

Ketten aus Metall und Metalloid verändern mit Wechsel des Lösungsmittels, bei unveränderten Ionenkonzentrationen, ihre EMK um

$$E_{II} - E_I = \left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{\nu}\right) RT \ln \varkappa,$$

welcher Betrag bei gegebenem Lösungsmittelpaar wieder nur von der Wertigkeit der beiden Polbildner abhängt, aber naturgemäss nicht verschwinden kann[1]).

11. Soweit reichen, scheint mir, die Aussagen, die man über die thermodynamischen Phasengrenzpotentiale hypothesenfrei gewinnen kann. Diese Aussagen scheinen mir nun aber eine Ergänzung finden zu können, die zwar nicht mehr auf gleich gesicherter Grundlage steht, wie dies bei dem bisher Gesagten doch wohl der Fall ist, die aber so viel Wahrscheinlichkeit besitzt, dass ich an ihrem Zutreffen kaum zweifeln möchte.

12. Es erscheint ausserordentlich naheliegend, aus Symmetriegründen fast zwingend, bei der insbesondere in § 6 enthaltenen Schlussfolgerung der Gleichheit aller k untereinander bei Gleichwertigkeit des Kations und der Gleichheit aller k' untereinander bei Gleichwertigkeit des Anions die Scheidung zwischen positiv und negativ geladenem Ion fallen zu lassen, also das, was getrennt für Kation und getrennt für Anion gilt, für das Ion unbeschadet seiner Ladungsart gelten zu lassen, zumal hierdurch unter einem auch der sich nach Obigem ergebende, aber wenig einleuchtende Wertigkeitseinfluss und weiter auch die eigenartige Reziprozität der beiden Proportionalitätsfaktoren (vgl. § 5) verschwindet. Denn die Gleichsetzung

$$k_G = k'_A, \quad \text{wenn} \quad \gamma = \alpha,$$

ist gleichbedeutend mit der Annahme

$$a_\infty = 1 = a'_\infty = \frac{1}{a^\alpha_\infty},$$

wodurch der Wertigkeitseinfluss eliminiert ist.

[1]) Von dem Spezialfall $\varkappa = 1$ sei abgesehen. — Die gleichen Überlegungen sind auch auf unbeschränkt mischbare Lösungsmittel zu übertragen, sofern man $\varkappa$ bzw. k durch den „indirekten" Verteilungskoeffizienten (vgl. E. Abel, loc. cit.) ersetzt, den man erhält, indem man sich zwischen I und II ein in I und II schwerlösliches Lösungsmittel III zwischengeschaltet denkt; solch indirekte Verteilung liegt natürlich auch in mit gleichem Bodenkörper gesättigten Lösungen vor. Gegenseitige Schwerlöslichkeit bei beschränkter Mischbarkeit ist hier wie auch sonst Bedingung für die Erhaltung der Eigenschaften der reinen Medien trotz wechselseitiger Sättigung.

Unter Einem wird allgemein

$$k'_G = k'_A = k = \varkappa_\infty = \varkappa = \bar{\varkappa}.$$

Der effektive Ionenverteilungskoeffizient ist gleich dem spezifischen; beide sind bei gegebenem Lösungsmittelpaar für alle Ionen gleich. Besteht also obige Annahme, woran ich kaum zweifle, zurecht, so verteilen sich zwischen verschiedenen Lösungsmitteln sämtliche Ionen trotz der Forderung nach Elektroneutralität gerade so, als wenn diese Forderung nicht vorhanden wäre. Die „spezifischen" Ionenverteilungskoeffizienten entbehren jedweder Spezifität; die Frage nach Existenz spezifischer Ionenverteilungskoeffizienten ist gegenstandslos.

13. Diese zwangsfreie Ionenverteilung entzieht nun aber der bekannten Vorstellung von dem Zustandekommen elektrischer Spannungen an Grenzflächen ihre Grundlage[1]); in der Tat, mit

$$a_\infty = e^{-\frac{\varepsilon}{RT}} = 1$$

wird ε gleich Null, das nach § 8 für ein gegebenes Lösungsmittelpaar konstante Grenzpotential verschwindet. Das thermodynamische Phasengrenzpotential zwischen verschiedenphasigen Lösungen (die im Verteilungsgleichgewicht stehen)[2]) ist Null. Es gibt kein „Verteilungspotential". Diese, wie mir scheint, wichtige Schlussfolgerung stützt nun aber auch umgekehrt die Annahme des § 12. Denn da nach §§ 7 und 8 das Phasengrenzpotential von der Konzentration des Elektrolyten unabhängig sein muss, müsste dieses, unter wohl unbedenklicher Extrapolation, zu gleichem Betrage auch zwischen elektrolytfreien Flüssigkeiten (Lösungsmitteln) bestehen, in denen gar keine potentialerzeugenden Ionen vorhanden sind[3]), und diese Annahme wird man jedenfalls gerne vermieden wissen.

14. Das Verhältnis der elektrolytischen Lösungstensionen in verschiedenen Lösungsmitteln ist gleich dem spezifischen Verteilungskoeffizienten des Elementions[4]). Daher gilt alles bisher vom spezifischen Verteilungskoeffizienten Gesagte auch für das Lösungstensionenverhältnis. Dieses ist also bei gegebenem Lösungsmittelpaar für alle Elemente identisch. Die relative Edelheit der Elemente ist eine

[1]) Vgl. H. Wild, loc. cit.

[2]) Dieser Zusatz ist im Grunde genommen überflüssig; vgl. § 15.

[3]) Von den Eigenionen reiner Flüssigkeiten wird hierbei abgesehen.

[4]) Vgl. E. Abel, loc. cit.

reine Elementeneigenschaft, unabhängig vom Lösungsmittel, in welchem sich das Elemention betätigt, eine Sachlage, die schon wiederholt vermutet wurde, und für die andererseits die Nichtexistenz eines (thermodynamischen) Phasengrenzpotentials zwischen verschiedenphasigen Lösungen notwendig und hinreichend ist[1]); dieser Zusammenhang gibt also gleichfalls den Erwägungen in § 12 eine starke Stütze.

15. Die bisherigen Ausführungen gelten für Gleichgewichtsverteilungen. Da nun aber an der Phasengrenze Verteilungsungleichgewicht nicht bestehen kann[2]), so scheidet ein solcher Fall prinzipiell aus; jede Phasengrenze zwischen zwei beschränkt mischbaren Lösungen[3]) ist von diesem Gesichtspunkt aus potentialfrei. Es gibt in diesem Sinne kein thermodynamisches Phasengrenzpotential. Die EMK von Ketten aber, die nicht ihrer ganzen Ausdehnung nach im Verteilungsgleichgewichte stehen, setzen sich innerhalb der homogenen Phasen aus Konzentrationsketten zusammen, wie bereits seinerzeit von mir des näheren ausgeführt wurde.

16. Diskussion der tieferen Ursachen der hier aufgezeigten Beziehungen, sowie der Zusammenhalt mit experimentellen Daten soll bei anderer Gelegenheit erfolgen. Nur soviel sei an dieser Stelle bemerkt, dass mir für Universalität von z und für das Nichtbestehen von Phasengrenzpotentialen in der Tat mancherlei Anzeichen, für das Gegenteil kaum eindeutige Beweise vorzuliegen scheinen.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, dass bei Verteilung von Elektrolyten zwischen zwei beschränkt mischbaren Lösungsmitteln das thermodynamische Potential an der Phasengrenze konstant, das heisst unabhängig von Elektrolytart und Elektrolytkonzentration sein muss. Die effektiven Ionenverteilungskoeffizienten bei gegebenem Lösungsmittelpaar müssen für alle Ionen, die (sogenannten) spezifischen Ionenverteilungskoeffizienten für alle gleichwertige, gleichsinnige Ionen gleich sein.

---

[1]) Dass die Nichtexistenz von Phasengrenzpotentialen auch dann, wenn man sie durch Negierung des Bestehens spezifischer Ionenverteilungskoeffizienten von vorneherein voraussetzt, die Unveränderlichkeit der Elementenstellung zu einander zur unmittelbaren Folge hat, ergibt sich aus § 9 im Verein mit § 6.

[2]) Vgl. W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 52 (1904).

[3]) Zwischen festen und flüssigen Lösungen besteht diesbezüglich kein prinzipieller Unterschied.

Darüber hinaus wird plausibel gemacht, dass die spezifischen Ionenverteilungskoeffizienten für alle Ionen gleich sind, wodurch sie mit den effektiven zusammenfallen, und dass demnach die relative Stellung aller Elemente in bezug auf ihre Edelheit vom Medium unberührt bleibt, der nach obigem konstante Betrag des Verteilungspotentials Null ist, ein thermodynamisches Phasengrenzpotential nicht existiert.

Herrn Kollegen Dr. F. Halla habe ich für manche aus gemeinsamen Gesprächen geschöpfte Klärung bestens zu danken.

Wien, Technische Hochschule, Laboratorium für physikalische Chemie.

Über Ozon[1].

Von

Georg-Maria Schwab.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 3. 24.)

I. Historischer Teil.

Nachdem einmal erkannt war, dass das Ozon eine höheratomige Modifikation des Sauerstoffs ist [Claus[2]), v. Babo[3]), Soret[4])], entstand die Frage nach seiner Molekülgrösse. Da Ozon nur im Gemisch mit Sauerstoff zur Verfügung stand, war eine direkte Bestimmung des Molekulargewichts aus der Dampfdichte unmöglich. Die Wägung eines solchen Gemischs kann nämlich natürlich nur die Anzahl O-Atome ergeben, die das Gemisch mehr enthält, als das gleiche Volumen Sauerstoff, jedoch nicht ihre Verteilung auf die Moleküle. 25% O_4 müssten z. B. den gleichen Effekt ergeben, wie 50% O_3. Nachdem Brodie[5]) festgestellt hatte, dass bei der Einwirkung von Ozon auf Kaliumjodid keine Volumänderung eintritt, hätte das gleiche auch für die Jodtitration gelten müssen. Auch sie ergibt nur die absolute Menge des „aktiven" (d. i. über O_2 hinausgehenden) Sauerstoffs, jedoch nicht seine molekulare Verteilung. Wir werden unten sehen, wie beide Methoden erst im Zusammenhang mit der fraktionierten Destillation Wert gewinnen. Für sich oder gemeinsam angewandt, führen sie zu dem

---

[1]) Diss., Berlin 1923. Vgl. Riesenfeld und Schwab, Natw. **10**, 470 (1922); Ber. **55**, 2088 (1922); Zeitschr. f. Physik **11**, 12 (1922).

[2]) Ann. Suppl. **2**, 297 (1863).

[3]) Ann. Suppl. **2**, 265 (1863); Zentralbl. **1864**, 680, 689.

[4]) Ann. **130**, 95 (1864),

[5]) Proc. Roy. Soc. **20**, 472 (1872); Phil. Trans. **162**, 435 (1872).

richtigen Molekulargewicht nur dann, wenn man dieses von vornherein als gegeben annimmt. Dieser gedankliche Fehler haftet den meisten Ozonarbeiten des vorigen Jahrhunderts an.

Eine Ausnahme macht eine Arbeit Sorets[1]) aus dem Jahre 1866, der die Volumzunahme beim Erhitzen (Ozonzerstörung) vergleicht mit der Volumabnahme in Berührung mit Terpentinöl. Soret schliesst nun offenbar so: Terpentinöl absorbiert das ganze Ozonmolekül. Die Volumabnahme n hierbei ergibt also die Zahl der Ozonmoleküle. Bei der Erhitzung entsteht aus zwei „aktiven" Sauerstoffatomen ein neues Molekül O_2. Ist a die Zahl der aktiven O-Atome pro Ozonmolekül, so muss die Volumzunahme beim Erhitzen $n \cdot \frac{a}{2}$ sein. Da nun die halbe Volumabnahme gleich der Volumzunahme gefunden wurde, folgt

$$\frac{n}{2} = n \cdot \frac{a}{2} \quad \text{oder} \quad a = 1\,,$$

d. h. Ozon besteht aus drei Atomen Sauerstoff.

Dieser Gedankengang enthält die unbewiesene Voraussetzung, dass Terpentinöl das Ozonmolekül als Ganzes aufnimmt, was zunächst nicht gesagt ist. Dennoch geht aus Sorets Versuchen obiges Resultat schlüssig hervor, weil das Molekulargewicht gerade O_3 ist. Man hätte nämlich so schliessen müssen:

Das Öl nimmt entweder das ganze Ozonmolekül oder einen Teil auf. Ist n' die Zahl der Ozonmoleküle, so wird die Volumabnahme $n = \frac{n'}{x}$, wo $x \geqq 1$ ist. Die Volumzunahme beim Erhitzen ist nunmehr $n' \cdot \frac{a}{2}$. Gefunden wurde $\frac{n}{2} = n' \cdot \frac{a}{2}$, oder $\frac{n}{2} = x \cdot n \cdot \frac{a}{2}$, d. h. $x \cdot a = 1$, oder $a \leqq 1$. Nun kann a nicht kleiner als 1 sein, muss daher gleich 1 sein, woraus die Molekülgrösse O_3 nunmehr einwandfrei folgt.

Hätten Soret und seine Zeitgenossen diesen Zusammenhang klar erkannt, so wäre damit durch diese schöne Untersuchung die Ozonfrage erledigt gewesen. Ladenburg[2]) jedoch erhebt gegen Soret den Vorwurf unbegründeter Voraussetzungen, der wohl gegen dessen ältere[3]), nicht aber gegen die zitierte Arbeit berechtigt war. Er und Soret[4])

[1]) Ann. **138**, 45, (1866).
[2]) Ber. **31**, 2508, 2830 (1898); **32**, 221 (1899); **34**, 631, 1834 (1901).
[3]) Ann. **130**, 95 (1864).
[4]) Ann. Suppl. **5**, 148 (1867).

selbst, der also die Bedeutung seiner eigenen Versuche nicht kannte, führten in der Folge eine Reihe teilweise experimentell ausgezeichneter Untersuchungen durch, die jedoch sämtlich auf Jodometrie und Wägung basieren und daher nach obigem nicht stichhaltig sind. Ein Versuch von Hunter[1]), auf ebullioskopischem Wege das Molekulargewicht von in flüssigem Sauerstoff gelöstem Ozon zu messen, führte nicht zum Ziele. So griff eine Unsicherheit Platz, die Brunck zu dem Ausspruch veranlasste[2]):

„Wenn ich auch die persönliche Überzeugung habe, dass, falls es gelingen sollte, das Ozon einmal in völlig reinem Zustand herzustellen, die damit anzustellenden Versuche diese Zahl (nämlich $O_3 = 48$) bestätigen werden ....., so glaube ich doch nicht, dass wir jetzt schon die Frage nach dem Molekulargewicht des Ozons als völlig abgeschlossen betrachten dürfen."

Auch die chemischen Tatsachen[3]), die in der Folge die Annahme eines dreiatomigen Moleküls sehr wahrscheinlich machten, änderten daran nicht viel. Als nun Harries und Evers[4]) organische Additionsprodukte des Ozons darstellten, die an einer Doppelbindung vier Sauerstoffatome angelagert enthielten, stand der Theorie nichts im Wege, dass das gewöhnliche Ozon ausser dem normalen Molekül O_3 noch zu einem gewissen Teil Moleküle O_4 — Oxozon — enthielte. Beobachtungen, die E. Ladenburg und Lehmann[5]) über Dichte und Absorptionsspektrum an der letzten Fraktion absiedenden flüssigen Ozons gemacht hatten, schienen das zu bestätigen. Harries und Franck[6]) glaubten einen Beweis dafür erbringen zu können an Hand der bei hohen Ozonkonzentrationen auftretenden Abweichungen zwischen der Wägung und der jodometrischen Titration des Ozongemischs. Kailan[7]) zeigte jedoch, dass die gefundenen Abweichungen durch das Vorhandensein von Oxozon gar nicht einmal erklärt werden. Riesenfeld und Bencker[8]) konnten sie vielmehr auf eine die Jodtitration verfälschende Jodatbildung zurückführen.

---

[1]) Journ. of Phys. Chem. **10**, 330 (1906).

[2]) Ber. **33**, 2999 (1900).

[3]) Zusammengefasst bei Harries, Unters. über d. Ozon u. seine Einw. auf org. Verb., Berlin 1916.

[4]) Ber. **45**, 936 (1912); Ann. **390**, 235 (1912).

[5]) Ber. d. Dtsch. phys. Ges. **4**, 125 (1906).

[6]) Ber. **42**, 446 (1909).

[7]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 966 (1911).

[8]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **98**, 167 (1916).

War so die Schwierigkeit, reines Ozon zu erhalten, ein grosses Hindernis für die Molekulargewichtsbestimmung, so war sie es nicht minder für die Kenntnis der physikalischen Eigenschaften dieses Gases. Die treffliche Monographie von Moeller[1]) führt nur den Siedepunkt mit einer Unsicherheit von 13°, die Löslichkeit in Wasser, die Bildungswärme, einen Wert für das elektrochemische Potential, der jedoch mit den thermischen Messungen in Widerspruch steht, die Spektren und Brechungsindizes auf. Ausserdem geben die Tabellen von Landolt-Börnstein[2]) selbst in der neuen Auflage eine kritische Temperatur, die der Siedepunkt nach einer älteren Bestimmung ist. Endlich bestimmte Goldstein[3]) den Dampfdruck bei — 192°.

Die Möglichkeit, alle diese Fragen zu beantworten, musste gegeben sein, sobald es gelang, mit reinem, also sauerstofffreiem Ozon zu arbeiten. Der einzige Weg dazu ist die fraktionierte Destillation verflüssigter Ozon-Sauerstoffgemische. Schon Hautefeuille und Chappuis[4]) hatten nun 1880 durch Anwendung von Druck und Kälte flüssige Ozonmischungen erhalten, und seitdem die flüssige Luft allgemein zugänglich geworden ist, mehrten sich die Arbeiten über das flüssige Ozon. Goldstein (l. c.), Ladenburg[5]), Liveing und Dewar[6]), H. Erdmann[7]), Hunter (l. c.), Olszewsky[8]), Troost[9]) arbeiteten damit. Mehrere dieser Forscher glaubten reines Ozon in Händen zu haben, jedoch ist der höchste tatsächlich gemessene Gehalt 84% (Ladenburg, l. c.). Die Versuchsbedingungen Goldsteins erlauben in Verbindung mit meinen Beobachtungen bei der Ozonverflüssigung die ziemlich sichere Vermutung, dass er die 70%ige Sauerstofflösung vor sich hatte. Auch Riesenfeld und Beja[10]), die inzwischen die Dampfdruckkurve reinen Ozons gemessen haben, schätzen die Verunreinigung aus dem Dampfdruck auf etwa 10%. Besonders erschwert waren alle früheren Arbeiten durch die hohe Explosivität des reinen Ozons.

Seither sind nun die Methoden der Untersuchung sehr kleiner

---

[1]) Das Ozon, Braunschweig 1921.
[2]) 5. Aufl., S. 260, 1923.
[3]) Ber. **36**, 3042 (1903).
[4]) Compt. rend. **91**, 228, 522, 815 (1880).
[5]) Ber. **31**, 1968, 2508 (1898).
[6]) Phil. Mag. (5) **34**, 205 (1892).
[7]) Ber. **37**, 4739 (1904).
[8]) Monatsh. f. Chemie **8**, 69 (1887).
[9]) Compt. rend. **126**, 1751 (1898).
[10]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **132**, 179 (1923).

Substanzmengen bedeutend erweitert und verfeinert worden[1]). Es musste grundsätzlich möglich sein, unter Verwendung einer Mikrowage[2]) mit so kleinen Ozonmengen zu arbeiten, dass etwaige Explosionen wegen ihrer Harmlosigkeit die Sicherheit der Beobachtung nicht beeinträchtigen konnten. Die Versuche haben diese Erwartung in vollem Umfange bestätigt.

II. Experimenteller Teil.

A. Apparatur.

Die benutzte Apparatur hatte folgende Gestalt (siehe Fig. 1): Zwei U-Rohre *A*, deren längerer Schenkel 2·50 m und deren kürzerer 1·50 m lang war, und die in der gezeichneten Weise mit Platinelektroden ver-

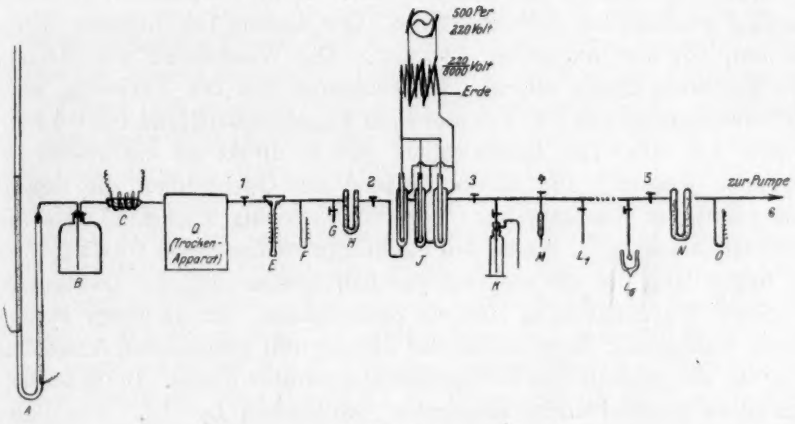


Fig. 1.

sehen waren, entwickelten mit 110 Volt und zusammen 3—5 Amp. Sauerstoff aus verdünnter Schwefelsäure. Zur Kühlung stand ihr stromdurchflossener Teil in einem Wasserbade. Das Gas passierte zunächst eine 5 Liter fassende Ballastflasche *B*, die gestattete, zeitweise auch Sauerstoff mit höherer Geschwindigkeit zu entnehmen, als er maximal entwickelt wurde. Der elektrisch auf etwa 300° C. geheizte Platinkontakt *C* entfernte durch den Elektrolyten diffundierten Wasserstoff und anodisches Ozon, da Wasserstoff die Ozonbildung herabsetzt

[1]) Siehe besonders Nernst und Riesenfeld, Ber. **39**, 380 (1906).

[2]) Es wurde eine Kuhlmannsche Schneidenwage mit einer Empfindlichkeit von 0·002 mg benutzt, die von Sartorius (Göttingen) geliefert wird.

[Commanducci[1]), Pickel[2]), Riesenfeld und Bencker (l. c.)], Ozon aber das Quecksilber in den Messapparaten *E*, *F* angreift. Durch einen Trockenapparat *D*, wie er bei organischen Elementaranalysen üblich ist, dem jedoch noch zwei Rohre mit Phosphorpentoxyd folgten, trat der völlig reine und trockene Sauerstoff in den Strömungsmesser *E* nach Riesenfeld[3]) ein. Dieser erlaubte Geschwindigkeiten bis zu 4 Liter/Std. auf 10 ccm abzulesen bzw. einzustellen. Der Sauerstoff ging dann an einem offenen Quecksilbermanometer *F* und einem Auspuff zur Sauerstoffentnahme *G* vorbei durch ein U-Rohr *H*, dessen erster Schenkel mit Natronkalk gefüllt war, um etwa aus dem Ozonisator zurückdiffundierendes Ozon von den Quecksilbermanometern *E*, *F* fernzuhalten. Der zweite Schenkel enthielt Watte, um eine Vergiftung des Ozonisators durch Natronkalkstaub zu verhindern. Der Ozonisator *J* bestand aus drei im Gasstrom hintereinander, elektrisch parallel geschalteten Siemensröhren. Der äussere Durchmesser betrug 18 mm, der der Innenrohre 12·5 mm. Die Wandstärke war 0·8 mm, die wirksame Länge 40 cm. Wechselstrom von 500 Perioden, einer Primärspannung von 220 Volt und einer Primärstromstärke von 0·4 Amp. wurde auf 8000 Volt transformiert und so direkt an die beiden Belegungen gesandt. Die innere bestand aus Quecksilber, die äussere aus gesättigter Kochsalzlösung oder zur Erzielung stärksten Ozons Eis-Kochsalzmischung in einem den Ozonisator umfassenden Dewargefäss. Es folgte dann die zur massanalytischen Bestimmung des Ozongehalts dienende Waschflasche *K* und ein Dreiweghahn, der entweder zu dem durch Natronkalk (zum Schutz der Zimmerluft) geschützten Auspuff *M* oder zu der eigentlichen Verflüssigungsapparatur führte. Diese bestand aus sechs nebeneinander angelegten Zapfhähnen L_1—L_6. Von ihnen führte die Leitung über ein Natronkalkrohr *N*, das Manometer und Pumpe vor Ozon schützte, und an dem verkürzten Manometer *O* vorbei zu dem Pumpenaggregat, einer Langmuir-Volmer-Pumpe mit Wasserstrahlvorpumpe. Die gesamte Leitung von *E* bis *N* bestand aus Kapillarrohr (etwa 2 mm Durchmesser), um den schädlichen Raum gering zu halten. Die Schmierung der Hähne konnte überall mit gewöhnlichem Kahlbaumschen Hahnfett erfolgen, da auch bei Durchleiten konzentrierten Ozons sich kein merklicher Ozonzerfall und erst nach langer Zeit eine Zersetzung des Fettes zeigte.

---

[1]) Zentralbl. **1909**, I, 1530.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **38**, 307 (1904).
[3]) Chem.-Ztg. **1918**, 510.

B. Arbeitsweise.

Der Ozonisator wurde mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 1·0 Liter/Std. in Betrieb gesetzt, wobei er etwa 8%iges, bei Eis-Kochsalzkühlung etwa 15%iges Ozon lieferte. An die Zapfstellen L wurden die Apparate, in denen Ozon kondensiert werden sollte, angesetzt. Das geschah in der Weise, dass die kapillaren Hälse, mit denen diese Apparate stets versehen waren, in das Lumen der Kapillarrohre von L hineingesteckt, diese mit der Flamme erwärmt und die Zwischenräume nunmehr mit flüssigem Paraffin durch dessen kapillares Aufsteigen ausgefüllt wurden. Es war dazu nötig, dass das Innere der Röhren L mit der Atmosphäre in Verbindung stand. Wurde noch die Übergangsstelle aussen mit Paraffin belegt, so erwies sich eine solche Verbindung als absolut ozonfest und hochvakuumdicht. Darauf wurde der ganze Apparatteil von M bis zu dem Hahn vor N durch mehrmaliges Füllen und Evakuieren mit Ozon ausgespült und schliesslich wieder evakuiert. Dann wurde der Kondensierapparat an L in flüssige Luft getaucht, wie es in der Zeichnung bei L_6 angedeutet ist. Liess man jetzt Ozon in das Vakuum einströmen, so kondensierte sich, besonders in stickstoffreicher flüssiger Luft, kontinuierlich eine hellblaue Flüssigkeit, die eine Lösung von Ozon in Sauerstoff ist. Die Geschwindigkeit des Nachströmens musste an einem der Hähne reguliert werden. Nach einiger Zeit wurde dann der Ozonstrom ab- und die Pumpe angeschaltet. Nun begann aus dem flüssigen Gemisch der Sauerstoff mit etwas Ozon zu verdampfen. Das Manometer O zeigte dabei einen zwischen 0 mm und dem Dampfdruck der Mischung liegenden Druck an. Der Druck fiel auf 0 mm, sobald die Verdampfung aufhörte und die Flüssigkeit, die sich vorher zu einem Ring auseinandergezogen hatte, wieder zusammenfloss. Nunmehr konnte eine neue Menge kondensiert werden usw.[1]).

C. Das Zweiphasensystem.

Besonders deutlich war die Erscheinung, wenn die Verflüssigung in engen Röhrchen vorgenommen wurde. Dann sah man von der Oberfläche der verdampfenden Flüssigkeit aus einen Strom dunkler blauer, also ozonreicherer Flüssigkeit zu Boden sinken und sich dort ansammeln, so dass sich zwei übereinanderstehende Flüssigkeitsschichten

[1]) Nach einer neueren Mitteilung von Riesenfeld und Beja (siehe S. 602, Fussnote 10) liefert die Kondensation im bei Atmosphärendruck strömenden Gase schneller ein stärkeres Ozon, als die hier beschriebene statische Methode.

bildeten, unten eine dunkelblaue, oben eine hellblaue. Sobald die hellblaue Schicht vollständig verschwunden war, hörte jede Verdampfung auf; auch wenn man die untere Schicht stundenlang an der Pumpe liess, nahm sie nicht merklich ab. Ihr Dampfdruck muss also sicherlich kleiner als 0·01 mm sein, da mit der Volmer-Pumpe gearbeitet wurde. Wurde nun abermals kondensiert, so setzte sich das neue Kondensat mit scharfer Trennungslinie über die dunkle Schicht. Der Beweis, dass es sich nicht einfach um eine Verzögerung der Diffusion handelte, konnte dadurch erbracht werden, dass Röhrchen, die beide Phasen enthielten, oben zugeschmolzen wurden, so dass das System seine Zusammensetzung nicht mehr ändern konnte. Liess man es dann in solchen Röhrchen bei Zimmertemperatur gasförmig werden und kühlte es darauf wieder in flüssiger Luft ab, so trat die Trennung in zwei flüssige Phasen abermals auf. Die hellblaue Flüssigkeit stellt demnach eine gesättigte Lösung von Ozon in Sauerstoff, die dunkelblaue eine gesättigte Lösung von Sauerstoff in Ozon dar, also noch nicht das reine Ozon selbst. Wurde nämlich ein Röhrchen, das nur die dunkelblaue Phase enthielt, in schmelzender Luft weiter abgekühlt, so sank die Löslichkeit von Sauerstoff in Ozon weiter, und die Flüssigkeit entmischte sich abermals in etwa $^3/_4$ Ozon- und $^1/_4$ Sauerstoffphase. In Alkohol-Kohlensäuremischung (— 78°) dagegen wurden die zweiphasigen Gemische homogen. Die kritische Lösungstemperatur oder untere Grenze der vollkommenen gegenseitigen Löslichkeit musste also darunter liegen. Sie wurde bestimmt, indem ein solches zugeschmolzenes Röhrchen, an ein Pentanthermometer gebunden, in ein unversilbertes Dewargefäss gesenkt wurde, auf dessen Boden flüssige Luft verdampfte. Durch Heben und Senken liess sich die Temperatur des Röhrchens bequem variieren. Es zeigte sich, dass die Trennungsfläche der beiden Phasen beliebig oft beim Erwärmen bei — 158° C. verschwand und beim Abkühlen bei derselben Temperatur wieder auftrat. In derselben Weise, in der weiter unten das reine Ozon titriert wurde, wurde auch der Ozongehalt der gesättigten Lösung von Sauerstoff in Ozon titrimetrisch bestimmt und zu etwa 70% gefunden. Beleganalysen finden sich unten bei der titrimetrischen Bestimmung des reinen Ozons.

D. Das reine Ozon.

1. Darstellung.

Durch isotherme Destillation bei der Temperatur der flüssigen Luft gelangt man also nur zu diesem 70%igen Ozon, da dessen Dampf-

druck bereits unterhalb des durch die Volmerpumpe erreichbaren Vakuums liegt. Es bleibt dabei offen, ob der Dampfdruck des reinen Ozons grösser oder kleiner ist, als der gesamte dieser Lösung. Die weitere Konzentrierung der Ozonphase wurde daher durch Temperaturerhöhung vorgenommen. Das Gefäss mit flüssiger Luft wurde nämlich soweit gesenkt, dass das Ozon sich ungefähr in der Höhe des Randes befand. Die Pumpe blieb weiterhin angelegt. Bei der erhöhten Temperatur verdampfte nun die Ozonphase kontinuierlich in das Vakuum hinein, und der Rest reicherte sich dabei mit Ozon an. Nachdem etwa $^2/_3$ bis $^3/_4$ der Flüssigkeit verdampft waren, erwies sich der Rest als reines Ozon.

2. Molekulargewichtsbestimmung.

a) Titrimetrisch.

Der Nachweis der Reinheit wurde zunächst auf massanalytischem Wege geführt. Wie bereits eingangs erwähnt, ist aber die übliche Titration starken Ozons mit Kaliumjodidlösung nicht frei von Fehlern. Es seien daher zunächst einige Worte eingeschaltet über die Versuche, die gemacht wurden, um eine exaktere Titration zu ermöglichen. Eingehende Untersuchungen über die Reaktion zwischen Ozon und Kaliumjodid verdanken wir Garzarolli-Thurnlackh[1]) und besonders Riesenfeld und Bencker (loc. cit.). Nach letzterer Arbeit haften der Bestimmung zwei Fehler an. Beim Einleiten in neutrale Kaliumjodidlösung wird diese alkalisch und zerstört alsdann Ozon katalytisch. Ausserdem lagert sich bei sehr grosser Hydroxylionenkonzentration Ozon an Kaliumjodid an und bildet Jodat. Schwach alkalische Lösungen täuschen so zu geringe, stark alkalische zu hohe Ozonmengen vor. Säuert man aber an, so entsteht aus Ozon und Jodwasserstoff Wasserstoffsuperoxyd, das seinerseits auf unveränderten Jodwasserstoff unter Jodausscheidung einwirkt. Man findet so bis zum anderthalbfachen der wahren Ozonmenge. Ich habe nun geprüft, ob die letzte Reaktion dem Jodwasserstoff eigentümlich oder eine Eigenschaft der zugesetzten Mineralsäure ist. Es ergab sich, dass Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Ameisensäure nach der Behandlung mit Ozon keine durch Titanschwefelsäure nachweisbaren Mengen Wasserstoffsuperoxyd enthielten. Dagegen bildeten Oxalsäure sehr grosse, Jodwasserstoff grosse, Bromwasserstoff und Schwefelwasserstoff geringe Mengen Wasserstoffsuperoxyd. Da diese Säuren alle leicht oxydier-

[1]) Monatsh. f. Chemie **22**, 955 (1901).

bare Stoffe sind, kann man vielleicht an eine Autoxydation als Ursprung des Wasserstoffsuperoxyds denken. Jedenfalls musste, da auch beim Ansäuern mit Essigsäure noch 15% Jod zu viel abgeschieden werden, ein Zusatz gesucht werden, der die Kaliumjodidlösung weder alkalisch, noch auch zu stark sauer werden lässt. Riesenfeld und Bencker (loc. cit.) erreichten dies durch Puffersalze ($MgSO_4$, $KHCO_3$, $ZnSO_4$; NH_4Cl erfüllt denselben Zweck). Hier nun wurde der Weg beschritten, eine sehr schwache Säure, die mit Jodkalium und Ozon kein Wasserstoffsuperoxyd bildet, in konstanter Konzentration, d. h. unter Anwesenheit überschüssigen Bodenkörpers, zuzusetzen. Als solche erwiesen sich gasförmige Kohlensäure und feste Borsäure als geeignet. Aus praktischen Gründen wurde in der Folge letztere gewählt.

In Anbetracht der besprochenen Fehler des Kaliumjodids wurde ferner der Versuch gemacht, es völlig durch eine andere Substanz zu ersetzen, die gleich schnell mit durchgeleitetem Ozon reagieren sollte. CH_2O, $K_2C_2O_4$, $HgNO_3$, $AgNO_3$, $KCr(SO_4)_2$ in neutraler, As_2O_3 in bikarbonatalkalischer, K_4FeCy_6, $MnSO_4$, $Mn(NH_4SO_4)_2$, Tl_2SO_4 in neutraler und saurer Lösung, sowie in Wasser suspendiertes Merkurooxyd absorbierten aber sämtlich ungenügend rasch. Ammoniakalische $TlSO_4$-Lösung reagiert zwar ziemlich momentan, hat aber andere Bedenken, die ihr keinen Vorzug vor KJ geben.

Beim Öffnen einer mit Ozon gefüllten Glaskugel unter Kaliumjodidlösung kann man durch Titration den aktiven und durch Auffangen den inaktiven Sauerstoff bestimmen. Ihr Verhältnis gibt, wie eingangs gezeigt, noch keinen eindeutigen Wert für das Molekulargewicht. Da jedoch sicher der Siedepunkt aller denkbaren Sauerstoffpolymeren mit steigendem Molekulargewicht ansteigen muss, müsste man im Falle der Existenz von Oxozonen diese durch Fraktionieren anreichern können und so in den letzten Fraktionen zu einem Verhältnis

$$\frac{\text{aktiver Sauerstoff}}{\text{inaktiver Sauerstoff}} > 1/2$$

kommen. Auf die Formel O_3 berechnet, würde das einem „mehr als 100%igen Ozon“ entsprechen. Die Versuche zeigten aber, dass bei etwa 100% (die Fehlergrenze der Versuche betrug etwa $\pm 5\%$) eine durch fraktionierte Destillation nicht übersteigbare Grenze lag. Demnach ist das konzentrierteste Ozon ein 100%iges O_3.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: etwa 2 mg des flüssigen Ozons wurden in sehr dünnwandigen Glaskügelchen von etwa 1·5 ccm Inhalt kondensiert, an der Pumpe liegend abgeschmolzen

Tabelle 1.

Vers. Nr.	Füllg.	Temp. bei d. Füllg. °	α	v_1	v_2	h_1 mm	h_2 mm	t_1 °	t_2 °	B mm	Reduz. Vol. O_2 ccm	$f \cdot 10^5$	n	Mol.-% O_3	$O\frac{\text{akt.}}{\text{inakt.}}$	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. im Mittel
1	Ozonphase		1·350	0·022	2·560	460	372	19·5	19·5	756·6	2·264	2044	6·05	61·2			
3	„	183	1·350	0·352	3·098	379	231	19·8	19·8	755·7	2·444	2044	6·65	67·3			
6	„		1·350	0·040	7·820	388	60	20·5	20·5	753·1	7·014	2044	18·95	61·8			
27	„		0·575	—	2·375	—	725·5	—	23·2	756·0	2·439	2068	7·45	71			
28	„	192	0·575	—	7·100	—	555	—	20·8	764·2	6·608	1975	21·79	73			
8	Ozonphase eingedampft		1·350	0·192	1·491	384	300	20	20	753·5	1·148	2044	4·89	97·5	$\frac{1}{2·05}$	46·8	49·1
17	Ozonphase eingedampft		0·575	—	2·022	—	786	—	16·8	758·9	2·209	2044	10·40	107·7	$\frac{1}{1·86}$	51·6	
24	Ozonphase eingedampft, umdestilliert, eingedampft		0·575	—	0·700	—	834·5	—	17·1	742·2	1·121	2044	4·98	101·8	$\frac{1}{1·97}$	48·8	

und dann bei Zimmertemperatur verdampft. Den dabei auftretenden inneren Druck bis zu 5 Atm. hielten die kleinen Kügelein aus. Sie wurden dann in der durch Fig. 2 veranschaulichten Vorrichtung zwischen einem Glasstempel und drei Glasspitzen unter borsaurer Kaliumjodidlösung zertrümmert. Der aufsteigende inaktive Sauerstoff wurde in der gezeichneten Mikrobürette abgemessen, der aktive in üblicher Weise aus einer Mikrobürette mit $^1/_{50}$ norm. Natriumthiosulfatlösung titriert. Eine Nachbläuung trat dabei niemals auf, ein Zeichen, dass das Ozon völlig NO_2-frei war (Warburg).

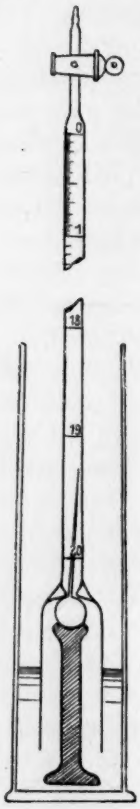


Fig. 2.

In Tabelle 1 bedeutet:

a = den Raum zwischen dem Hahn und dem Teilstrich 0·00 der Bürette (durch Auswägen mit Quecksilber sowie durch Luftkompressionsmessungen bestimmt);
v_1 = die Ablesung an der Bürette vor der Einwirkung (fällt fort, wenn sie ganz mit Lösung gefüllt war);
v_2 = die Ablesung nach der Einwirkung;
h_1 = die Höhe der Säule Kaliumjodidlösung vor der Einwirkung (vgl. dazu v_1);
h_2 = diejenige nach der Einwirkung;
t_1 = die Temperatur des Gasraums vor der Einwirkung (vgl. dazu v_1);
t_2 = die Temperatur nach der Einwirkung;
B = den Barometerstand;
f = die Normalität der Natriumthiosulfatlösung;
n = die Anzahl verbrauchter ccm davon.

Für die Dichte der Kaliumjodidlösung wurde 1·036[1]), für ihren Dampfdruck der reinen Wassers bei gleicher Temperatur gesetzt. Die Lösung war 5%ig.

b) Durch Dampfdichtemessung.

Das Resultat wurde durch direkte Dampfdichtebestimmungen nach der Dumasschen Methode bestätigt. Die Methode hat gegenüber der titrimetrischen den Nachteil der grösseren experimentellen Schwierigkeit, ist ihr jedoch wegen ihrer Unabhängigkeit von Annahmen über

[1]) Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Phys., 11. Aufl. (1910). Tabelle 3.

die Jodtitration überlegen. Prinzipiell gilt auch hier das bei der Titration gesagte: Auch die Wägung allein gibt nur die Gesamtmenge des aktiven Sauerstoffs, und erst die Erreichung eines Grenzwertes für den Gehalt an solchem liefert ein bestimmtes Molekulargewicht. Die Dumassche Methode bringt nun an sich schon ein Arbeiten mit der letzten Fraktion der Substanz mit sich und muss daher diesen Grenzwert liefern. Vor der beschriebenen Titration hat sie überdies den Vorteil, dass sie durch einen Zerfall des Ozons in der Kugel zwischen Füllung und Messung nicht verfälscht wird.

Kügelchen der genannten Art wurden mit reinem Ozon gefüllt in einem Alkoholbade bei Temperaturen zwischen $-90°$ und $-70°$ offen erwärmt, wobei Temperatur und Barometerdruck gemessen wurden. Wenn alles Ozon sicher verdampft war, wurden die Kugeln verschlossen. Da das übliche Abschmelzen in den meisten Fällen zur Explosion führte, wurde die Öffnung mit Paraffin verschmolzen. Das Kältebad war durch Eintropfen von flüssiger Luft in ein in den Alkohol tauchendes U-Rohr hergestellt. Die Kügelein wurden auf der Mikrowage mit Ozon, trockener Luft und luftfreiem Wasser (letzteres auf einer gewöhnlichen Wage) gefüllt gewogen. Es zeigte sich dabei, dass eine Entfernung des adsorbierten Ozons bis zur Gewichtskonstanz erst nach sechmaligem Evakuieren und Lufteinlassen im Vakuumexsikkator vollzogen war.

Tabelle 2 gibt die gemessenen Werte wieder:

Tabelle 2.

Vers. Nr.	Gewicht mit Ozon mg	Gewicht mit Luft mg	Gewicht mit Wasser mg	Barometerstand bei d. Füllg. in mm	Temperatur d. Bades in °	Druck b. d. Wägg. m. Ozon in mm	Temp. b. d. Wägg. m. Ozon in °	Temp. des Wassers b. d. Wägg. in °	Molekulargewicht	Molekulargewicht im Mittel
1	385·101	383·622	1285·9	752·1	— 74	750	20·5	20·3	46·55	
2	712·638	709·719	2456·4	752·1	— 78·2	750	20·5	20·3	46·13	47·93
3	487·991	485·664	1604·2	752·1	— 84·1	750	20·5	20·3	51·11	

Damit ist auf zwei unabhängigen Wegen des Beweis erbracht, dass Ozon ein einheitlicher Körper des Molekulargewichts $O_3 = 48$ ist, und zugleich, dass das zu den folgenden Untersuchungen benutzte Ozon rein war.

E. Physikalische Messungen.

1. Siedepunkt.

Für den Siedepunkt des Ozons lagen bisher drei Bestimmungen vor. Ladenburg[1]) glaubte bei — 125° den Beginn des Siedens zu beobachten, konnte aber die Beobachtung nicht fortsetzen, weil in diesem Augenblick eine furchtbare Explosion (er arbeitete mit 35 g Ozon!) die gesamte Apparatur zertrümmerte. Olszewsky (loc. cit.) fand — 106°, indem er beobachtete, bei welcher Temperatur das Ozon in einem Bade von flüssigem Äthylen kochte. Troost (loc. cit.), der als erster mit dem Thermoelement arbeitete, fand — 119°. Die Messungen differieren also ganz erheblich, und es erschien ratsam, eine Neubestimmung vorzunehmen.

Ein dreischenkliges Thermoelement Kupfer-Konstantan-Kupfer war über einen temperaturkonstanten Kommutator und einen Stöpselrheostaten mit einem Spiegelgalvanometer verbunden. Zunächst wurde zur Eichung die Thermokraft zwischen schmelzendem Schwefelkohlenstoff und schmelzendem Äther gemessen. Dann wurde die eine Lötstelle aus dem Äther in das Ozon gebracht. Dieses hing in einem Röhrchen von etwa 3 mm lichter Weite über der Oberfläche verdampfender flüssiger Luft. Während der Erwärmung wurde der Anstieg des Galvanometerausschlags beobachtet. Es ergab sich ein steiler Anstieg mit einem sehr scharfen Haltepunkt am Siedepunkt. Die Temperatur der beiden Fixpunkte wurde mit einem von der Phys.-Techn. Reichsanstalt geeichten Pentanthermometer gemessen, und zwar die des Schwefelkohlenstoffs zu — 112°, wie sie auch die Reichsanstalt als Fixpunkt angibt, und die des Äthers zu — 118·8°, also von dem Normalwert von — 116,2° erheblich abweichend, wohl infolge Verunreinigung mit Alkohol. Der Druck am Tage der Messung betrug sehr nahe 760 mm.

Die Fig. 3 gibt die so gemessene Zeit-Temperatur-Kurve wieder. Der Siedepunkt des Ozons liegt danach um 0·3° tiefer als der Schmelzpunkt des Schwefelkohlenstoffs, d. h. bei — 112·3° C. oder 160·9° abs.

2. Kritische Temperatur.

Da Hautefeuille und Chappuis[2]) bei — 24° (dem Siedepunkt des Methylchlorids) in ozonisiertem Sauerstoff Nebelbildung erhalten

[1]) Ber. **31**, 2508 (1898).

[2]) Compt. rend. **91**, 228, 522, 815; Ber. **13**, 1972, 2408 (1880).

hatten, war zu erwarten, dass die kritische Temperatur des reinen Ozons sicher oberhalb dieser Temperatur liegen würde. Ferner gibt die Guldbergsche Regel aus dem Siedepunkt mit dem Faktor 0·6 für Stoffe, die in der Nähe des Ozons sieden, aus dessen Siedepunkt eine kritische Temperatur von etwa $-5°$.

Aus diesen Gründen wurde als Temperaturbad ein Messingblock von 3 cm Durchmesser und 8 cm Höhe gewählt, in dessen einer Längsbohrung das Ozonröhrchen, mit einer Schraube verstellbar, steckte, während eine zweite Längsbohrung ein geeichtes Pentanthermometer aufnahm und eine Querbohrung zur Beobachtung diente. Der Block wurde mit Alkohol-Kohlensäuremischung abgekühlt, bzw. an der Luft erwärmt, langsam genug, dass das Thermometer genau folgen konnte. Dickwandige Kapillarrohre von etwa 0·3 mm Lumen wurden zu einem Drittel mit reinem flüssigen Ozon gefüllt und, während das untere Ende in flüssige Luft tauchte, am oberen sorgfältig im Vakuum abgeschmolzen. Sie wurden dann in den vorher abgekühlten Block gesteckt und dann beim Erwärmen, bzw. erneuten Abkühlen das Verschwinden, bzw. Wiederauftreten des Meniskus beobachtet.

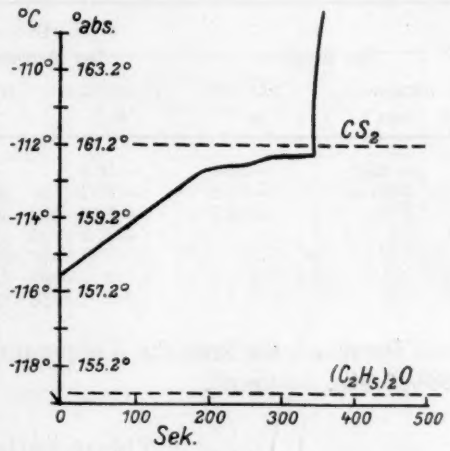


Fig. 3.

Dabei trat zunächst die Schwierigkeit auf, dass der Meniskus bei mehrfacher Wiederholung des Versuchs an derselben Probe nicht immer bei derselben Temperatur auftrat und verschwand, dass vielmehr die kritische Temperatur einen fallenden Gang aufwies. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in den benutzten sehr engen Röhrchen bei sehr grossem Verhältnis $\frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volumen}}$ ein erheblicher Zerfall des Ozons an der Glaswand eintritt. Dass eine solche Katalyse die Ursache war, geht daraus hervor, dass Proben mit abgesunkener kritischer Temperatur sich beim Abkühlen in flüssiger Luft in zwei Phasen entmischten, also mehr als 30% Sauerstoff enthielten. Natürlich war in diesem Falle auch schon der erste beobachtete Wert für die kritische Temperatur nur ein Minimalwert. Durch besondere Vorbehandlung des Glases

gelang es aber in einigen Fällen, die Katalyse soweit zu unterdrücken, dass nahezu konstante Temperaturen für das Verschwinden und Auftreten des Meniskus erhalten wurden. Von diesen wurde jeweils die erste als gültig angenommen. Die Tabelle 3 zeigt zwei Messreihen mit verhältnismässig starker und eine mit ziemlich unterdrückter Katalyse.

Tabelle 3.

I Der Meniskus		II Der Meniskus		III Der Meniskus	
verschwand in °	trat auf in °	verschwand in °	trat auf in °	verschwand in °	trat auf in °
— 23·2	— 23·4	— 15·1	— 16·2	— 5·0	— 5·2
— 24·4	— 25·2	— 17·7	— 18·9	— 5·7	— 6·0
—	— 26·7	— 19·8	— 19·8	— 6·1	— 6·2
		— 20·7		— 6·5	— 6·7
				— 6·7	— 6·8
				— 7·0	— 7·2
				— 7·2	— 7·3

Damit ist die kritische Temperatur reinen Ozons zu — 5° C. oder 268·2° abs. bestimmt.

3. Flüssigkeitsdichte.

Die bisher unbekannte Dichte des flüssigen Ozons wurde auf folgende Weise bestimmt. In der Kugel des Apparates, Fig. 4, wurde reines Ozon kondensiert, dann die Kapillare *A* abgeschmolzen und das Ozon bei Zimmertemperatur verdampft. Tauchte man nun die Kapillare *B* in die flüssige Luft, so kondensierte sich nach einiger Zeit das gesamte Ozon in dieser. Die Länge des Flüssigkeitsfadens wurde nun gemessen, dann der ganze Apparat unter Beobachtung von Druck und Temperatur auf der Mikrowage gewogen, geöffnet, genau wie die Dumas-Ballons mit Luft gefüllt und gewogen, darauf die Kapillare *B* bei gemessener Temperatur mit einem Quecksilberfaden von gemessener Länge gefüllt, das Ganze abermals gewogen, und schliesslich mit Wasser von bestimmter Temperatur gefüllt und wieder gewogen. Die Messung des Ozonfadens erfolgte jedesmal in siedendem reinen Sauerstoff, also bei —183°. Es wurde die vereinfachende Annahme genau gleichmässig kalibrischer Kapillaren *B* eingeführt.

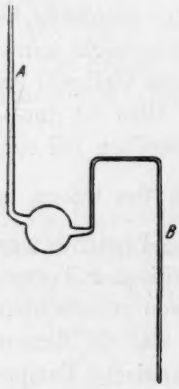


Fig. 4.

In Tabelle 4 bezeichnet:

G_1 = das Gewicht des Apparates mit Ozon;
G_2 = „ „ „ „ „ Luft;
G_3 = „ „ „ „ „ Quecksilber und Wasser;
G_4 = „ „ „ „ „ „ allein;
h = die Länge des Quecksilberfadens;
h_1 = „ „ „ Ozonfadens.

Tabelle 4.

Versuchs-Nr.	G_1 mg	G_2 mg	G_4 mg	G_3 mg	Druck bei G_1 mm	Temp. bei G_1 °C.	Temp. d. Hg °C.	Temp. d. H_2O °C.	h_1 mm	h mm
2	701·724	694·098	835·499	1938·6	753·0	21·0	19·0	17·5	21·9	42·15
3	647·697	638·839	688·773	1750·0	756·4	21·0	20·5	18·0	58·7	37·93
5	628·633	628·830	662·767	1477·6	753·0	21·0	19·2	17·5	1·5	8·08
6	530·340	524·900	628·803	1507·6	760·5	22·7	24·0	28·9	18·3	37·31
7	929·316	924·487	1079·425	2646·0	761·5	21·7	25·0	26·0	21·3	66·05
8	964·676	949·635	1107·123	3168·2	759·5	21·8	27·9	24·9	28·3	30·22

Es ergab sich bei den obigen Versuchen der Reihe nach die Dichte

1·65; 1·78; 1·66; 1·72; 1·82; 1·61

und im Mittel

$1{\cdot}71 \pm 0{\cdot}05$ bei $-183°$ C.

4. Thermische Ausdehnung.

Zur Messung der thermischen Ausdehnung wurde reines Ozon in Kölbchen mit möglichst zylindrisch gezogenem kapillaren Halse von etwa 0·3 mm Weite kondensiert und eingeschmolzen. Wurden dann die Kölbchen mit dem Hals in flüssige Luft getaucht, so sammelte sich das Ozon in diesem. Der Hals wurde dann über dem Ozon auf dessen anderthalbfache Länge abgeschmolzen. Eine nachträgliche Überschlagsrechnung ergab, dass bei diesem Verhältnis der Fehler, der durch Verringerung der Flüssigkeitsmasse infolge Verdampfung eingeht, zu vernachlässigen ist. An dem Röhrchen wurde eine Millimeterskala befestigt und so die Länge des Ozonfadens in flüssigem Sauerstoff genau abgelesen. Dann wurde das Röhrchen in schmelzenden und in geschmolzenen Schwefelkohlenstoff getaucht, also auf nahe den Siedepunkt des Ozons und darüber bis $-80°$ (wo der obige Fehler bemerkbar zu werden anfängt) erwärmt. Bei verschiedenen Temperaturen wurden die Längen des Fadens gemessen. Zur Temperaturmessung

diente ein bei — 112° und 0° geeichtes Pentanthermometer. Die Tabelle 6 zeigt die so gemessenen Längen sowie deren Verhältnis zur Länge am Siedepunkt $\frac{L_t}{L_{-112°}}$.

Tabelle 5.

Temperatur in Grad	Versuch I		Versuch II		Versuch III	
	Länge mm	$\frac{L_t}{L_{-112°}}$	Länge mm	$\frac{L_t}{L_{-112°}}$	Länge mm	$\frac{L_t}{L_{-112°}}$
—192	—	—	—	—	37·6	0·808
—183	39·5	0·845	56·0	0·873	—	—
—113	—	—	—	—	46·4	0·997
—112	46·5	1·000	64·1	1·000	46·5	1·000
—108	—	—	—	—	46·9	1·070
—106	—	—	65·0	1·013	—	—
—104·5	—	—	—	—	47·5	1·019
—103	—	—	65·3	1·019	—	—
—101	47·7	1·024	—	—	—	—
—100	—	—	65·7	1·024	48·1	1·031
— 97·5	—	—	66·1	1·030	—	—
— 95·5	—	—	—	—	48·7	1·043
— 94	—	—	66·5	1·038	—	—
— 93	48·5	1·042	—	—	—	—
— 91	—	—	67·0	1·045	—	—
— 90	48·8	1·050	—	—	49·5	1·062
— 87	49·4	1·062	—	—	—	—
— 86	—	—	67·8	1·058	—	—
— 85	49·5	1·064	—	—	50·3	1·080
— 84	—	—	68·1	1·062	—	—
— 81	50·1	1·077	—	—	—	—
— 80	—	—	—	—	51·4	1·103
— 79·5	50·4	1·083	—	—	—	—

Der Quotient $\frac{L_t}{L_{-112°}}$ wurde als Funktion der absoluten Temperatur graphisch aufgetragen und aus den so erhaltenen drei Kurven die mittlere gezogen, indem bei verschiedenen Temperaturen aus den Werten der verschiedenen Kurven das Mittel genommen wurde. Diese Kurve lieferte:

Bei — 183° 0·851
„ — 112° 1·000
„ — 80° 1·086.

Aus diesen drei Wertepaaren wurde die Ausdehnung in der Form

$$x = a + bT + cT^2$$

dargestellt durch (T ist die absolute Temperatur):

$$\frac{L_t}{L_{-112°}} = 0{\cdot}745 + 0{\cdot}000\ 663\ 5\,T + 0{\cdot}000\ 005\ 72\ T^2.$$

Der wahre Ausdehnungskoeffizient beim Siedepunkt $\left(\frac{dx}{dT} = b + 2cT\right)$ ist dann 0·0025. Er beträgt also etwa $^2/_3$ desjenigen beim Sauerstoff.

Für die Molekularvolumina berechnet sich auf einfache Weise daraus:

$$v_T = 24{\cdot}572 + 0{\cdot}021\ 9\,T + 0{\cdot}000\ 189\ T^2 \text{ (ccm/Mol)}$$

und für die spezifischen Volumina, bzw. Dichten:

$$\frac{1}{D_T} = 0{\cdot}512 + 0{\cdot}000\ 456\ T + 0{\cdot}000\ 003\ 93\ T^2.$$

5. Kritische Dichte.

a) Berechnung.

Die kritische Dichte muss, da eine Extrapolation aus der soeben erhaltenen Formel bis zum kritischen Punkt nicht statthaft sein kann, mit Hilfe der Regel vom geraden Durchmesser berechnet werden. Dazu ist die Kenntnis zweier Paare von Dampf- und Flüssigkeitsdichten erforderlich. Bei Vernachlässigung etwaiger Glieder höherer Ordnung in der Gleichung des Durchmessers[1]) kann man aus den Dichtemitteln beider Temperaturen die kritische Dichte linear extrapolieren. Wir kennen die Flüssigkeitsdichten bei $-183°$ und bei $-112°$ zu 1·71 bzw. 1·455 (nämlich 1·71 · 0·851). Es lässt sich leicht zeigen, dass in beiden Fällen die zugehörigen Dampfdichten im Vergleich zu der Genauigkeit, mit der die Flüssigkeitsdichten nur bekannt sind, vernachlässigt werden können. Man extrapoliert so einfach aus den halben Flüssigkeitsdichten eine kritische Dichte von 0·537 oder ein kritisches Volumen von 89·386 ccm/Mol.

b) Experimentelle Prüfung.

Die Methode, kritische Dichten experimentell zu bestimmen, besteht darin, dass man Röhrchen zu mehr bzw. weniger als $^1/_3$ ihrer Länge mit Flüssigkeit füllt. Anstelle der kritischen Erscheinung beobachtet man dann ein Wandern des Meniskus an das obere bzw. untere Ende des Rohres. Bei der Temperatur des Verschwindens der

[1]) Vgl. I. P. Kuenen, Die Eigenschaften der Gase, S. 408 (1919).

letzten Gasblase bzw. des letzten Flüssigkeitstropfens entspricht die bestimmbare Füllungsdichte des Röhrchens der Flüssigkeits- bzw. Gasdichte der Substanz. Man kann so die Dichtekurven in nächster Nähe des kritischen Punktes aufnehmen, und in einem so engen Bereich liefert die Anwendung des Gesetzes vom geraden Durchmesser jede gewünschte Genauigkeit.

Diese von Czentnerszwer[1]) zu grosser Vollkommenheit ausgebildete Methode konnte hier nicht zur eigentlichen Bestimmung benutzt werden, weil unvorhersehbare Entstellungen durch Ozonzerfall zu erwarten waren. Dagegen konnte sie benutzt werden, um eine gute Bestätigung der soeben extrapolierten Dichte zu liefern. Aus dieser und den unten zu besprechenden Ansätzen des Quantentheorems der übereinstimmenden Zustände wurde nämlich die Dichtekurve in der Nähe des kritischen Punktes berechnet. Es zeigte sich dann, dass die gemessenen Punkte befriedigend auf dieser Kurve lagen. Da eine genaue Kompensation eines Fehlers in der kritischen Dichte mit den Fehlern durch Ozonzerfall bei allen Proben äusserst unwahrscheinlich ist, so muss ein positives Resultat dieser Prüfung schlüssig sein.

Die mittleren Füllungsdichten wurden dabei aus dem Verhältnis der Ozonfadenlänge bei Füllungstemperatur zur Rohrlänge berechnet, wobei die Ozondichte der oben gegebenen Ausdehnungsformel entnommen wurde. Die Beobachtung erfolgte teils in dem beschriebenen Kupferblock, teils im gerührten Alkoholbad. Im folgenden sind die Ergebnisse tabellarisch (Tabelle 6) und graphisch (Fig. 5) dargestellt.

Tabelle 6.

Nr.	Temp. der Füllung in Grad	Ozondichte	Ozonlänge mm	Rohrlänge mm	mittlere Füllungsdichte	Temp. des Verschwindens in Grad	Dampfdichte ber.	Flüssigkeitsdichte ber.
7	— 192	1·734	3·8	21·9	0·301	— 16·0	0·320	—
4	— 192	1·734	7·2	38·5	0·324	— 17·5	0·300	—
3	— 192	1·734	5·8	42·0	0·240	— 19·7	0·260	—
1	— 193	1·738	19·0	117·0	0·282	— 20·8	0·240	—
2	— 183	1·710	0·8	45·0	0·030	— 65	0·030	—
8	— 192	1·734	14·25	32·6	0·856	— 25·5	—	0·955
5	— 192	1·734	29·7	56·0	0·920	— 29·5	—	1·010
6	— 188	1·722	41·4	72·0	0·992	— 31·3	—	1·030

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 199 (1904).

Die systematische Abweichung der Flüssigkeitsdichten beruht auf Ozonzerfall, der auch durch Entmischung in flüssiger Luft nachgewiesen werden konnte. Dass nicht ein falscher Wert der kritischen Dichte

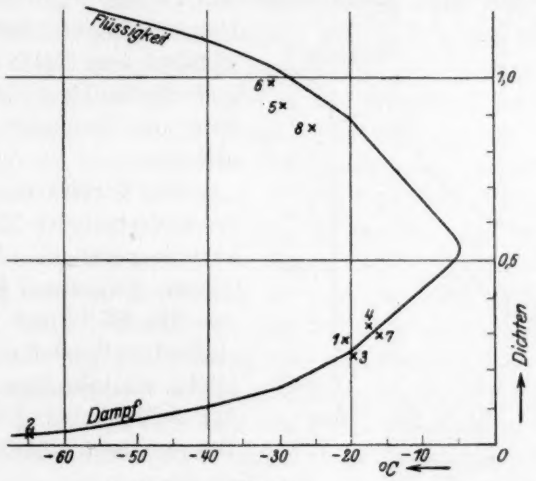


Fig. 5.

die Ursache ist, geht aus dem Fehlen der Abweichung bei den Dampfdichten hervor. Die kritische Dichte von 0·54 kann demnach als sicher angesehen werden.

6. Festes Ozon und sein Schmelzpunkt.

Im festen Zustand war Ozon bisher nicht bekannt. Fonrobert[1]) bezeichnet es als „eine Flüssigkeit, die bisher nicht zum Erstarren gebracht werden konnte". Bis zu — 210° gelang es denn auch nicht, festes Ozon zu erhalten. Als aber flüssiger Wasserstoff angewandt wurde, erstarrte das Ozon zu einer schwarzblauen Kristallmasse, die an der Luft nach wenigen Sekunden wieder schmolz. Die Bestimmung des Schmelzpunktes erfolgte in ähnlicher Weise, wie die des Siedepunktes. Das Kupfer-Konstantanelement wurde zunächst zwischen flüssigem Wasserstoff und flüssiger Luft (Temperaturbestimmung mit Stock-Thermometer) geeicht. Bei der Messung selbst befand sich eine Lötstelle in flüssigem Wasserstoff, die andere in dem Ozon, das in dem Dampfraum eines Wasserstoffdewars hing. Aus dem Ausschlag am Halte-

[1]) Das Ozon, S. 73, Stuttgart 1916.

punkt und der Eichungskurve von Nernst und Koref[1]) sowie Simon und Lange[2]) wurde die Schmelztemperatur berechnet.

Bei einem Vorversuch erfolgte bei wohl zu raschem Eintauchen des Ozons in den flüssigen Wasserstoff eine ungemein heftige Explosion. In der Folge wurde daher eine Vorrichtung benutzt, die das Dewargefäss von unten her mechanisch vom Platze des Galvanometerbeobachters aus langsam über das Ozonrohr zu schieben erlaubte.

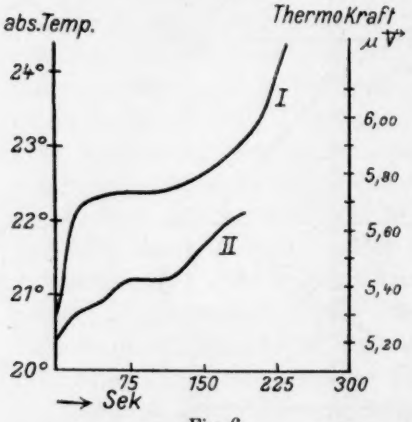


Fig. 6.

Fig. 6 zeigt den so gemessenen Verlauf der EK der Ozonlötstelle gegen eine Lötstelle von 0° abs. (gemessene EK vermehrt um die EK einer Lötstelle in siedendem Wasserstoff gegen eine solche am absoluten Nullpunkt, d. i. 5·22 μ V.), und die absoluten Temperaturen, die diesen EK entsprechen.

Bei weiterer Temperatursteigerung bis zum Schmelzpunkt des Sauerstoffs konnten neue Haltepunkte nicht beobachtet werden. Der Schmelzpunkt des Ozons beträgt demnach nach der ersten Bestimmung 22·4° abs.[3]), nach der zweiten 21·2° abs., also im Mittel 21·8° abs. oder — 251·4° C.

III. Theoretischer Teil.

A. Anwendung gaskinetischer Gesetze.

Die aus den besprochenen Messungen sich ergebenden theoretischen Betrachtungen sind bereits an anderer Stelle ausführlich dargestellt worden[4]) und seien daher hier nur im Ganzen besprochen. Sie bezwecken einerseits, den gemessenen Daten weitere rechnerisch hinzuzufügen, insbesondere den gerade bei Ozon experimentell schwer zugänglichen kritischen Druck. Dazu ist aber andererseits die Prüfung

[1]) Ber. K. Pr. Ak. d. Wissensch., 3. März (1910).

[2]) Privatmitteilung.

[3]) Also 1·2° weniger, als bei der ersten Berechnung dieser Messung [Zeitschr. f. Physik **11**, 12 (1922)] irrtümlich angegeben worden ist.

[4]) Zeitschr. f. Physik **11**, 12 (1922).

der Frage nötig, ob und inwieweit sich die für das Gleichgewicht flüssig-gasförmig erhaltenen Zahlen dem Theorem der übereinstimmenden Zustände einfügen. Denn die spezielle Zustandsgleichung des Ozons bis zum kritischen Punkt ist nicht bekannt, und eine einfache Berechnung des kritischen Drucks aus der van der Waalsschen Gleichung ist bekanntlich unzulässig, da sie einen unrichtigen kritischen Koeffizienten enthält. (Es ergäbe sich $\pi_0 = 92$ Atm.) Lässt man die Wahl des kritischen Koeffizienten frei, d. h. prüft man nur das Theorem der übereinstimmenden Zustände an einer Vergleichssubstanz, so kommt man einmal auf den Wert des kritischen Drucks, zugleich aber entscheidet sich so die Frage einer etwaigen Assoziation des Ozons, die ja die Anwendbarkeit des Theorems stören müsste. Eine solche Assoziation wird nämlich z. B. von Fonrobert (loc. cit. S. 13) für nicht unmöglich angesehen. Die Anwendung des kritischen Koeffizienten von Fluorbenzol, wie üblich, ergibt nun $\pi_0 = 64{\cdot}8$ Atm. Eine Prüfung an der Erfahrung ist möglich durch Berechnung des Siedepunktes und Siedevolumens mit Hilfe dieses kritischen Drucks. Beim Siedepunkt ergibt sich dabei eine Abweichung von $+ 5°$.

Um zu entscheiden, ob diese Diskrepanz dem Ozon oder dem Theorem zuzuschreiben ist, wird das Byksche „Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände“[1] angewandt. Dieses berücksichtigt diejenigen individuellen Parameter der Stoffe, die durch die Invarianz einer Phasenkoordinate, nämlich des Wirkungsquantums, für verschiedene Stoffe sich ergeben. Ihre Einführung erfolgt zwar nicht explizit, aber in weitgehend gestützten empirischen Gleichungen. Aus ihnen ergibt sich nunmehr $\pi_0 = 67{\cdot}1$ Atm. Die Abweichung des daraus berechneten Siedepunktes vom experimentellen beträgt nur noch $- 1{\cdot}9°$, was innerhalb der Fehlergrenze des in die Rechnung eingehenden Komplexes methodisch sehr einfacher Messungen liegt. Überdies ergibt sich hier eine vom kritischen Druck unabhängige Möglichkeit der Prüfung des Theorems an dem Koeffizienten der reduzierten Gleichung des geraden Durchmessers, die ebenfalls Übereinstimmung ergibt (kleine Abweichungen können übrigens an der nur unvollkommen in der kritischen Temperatur eingeführten geometrischen Verschiedenheit der Moleküle liegen).

Das Resultat ist, dass das Ozon dem klassischen Theorem beinahe, dem Quantentheorem recht genau folgt. Daraus ergibt sich einmal, dass der berechnete kritische Druck von 67 Atm. richtig ist,

[1] Physik. Zeitschr. **22**, 15 (1921); Ann. d. Physik **66**, 157 (1921).

dann aber, dass das Ozon nicht assoziiert, sondern nur Moleküle O_3 besitzt. Interessant ist die durch Allotropie veränderte Stellung eines Elements in der Reihe des Quantentheorems. Während O_2 dem klassischen Theorem nur sehr unvollkommen folgt und auf dem aufsteigenden Ast der Quantenkurven liegt (siehe Byk, loc. cit.), befindet sich O_3 gerade an dem Punkte, wo die Werte des Quantentheorems in ihren klassischen Grenzwert für hochsiedende Stoffe hineinkonvergieren. Dieses fast klassische Verhalten beweist übrigens sicherlich abermals die weitgehende Sauerstofffreiheit des benutzten Ozons.

B. Die Strukturformel des Ozons.

Gewisse zwar nicht bindende, aber höchst wahrscheinliche Schlüsse lassen sich auch auf den Bau des Ozonmoleküls ziehen. Fonrobert (loc. cit. S. 15ff.) diskutiert ausführlich die verschiedenen möglichen Strukturformeln und kommt aus chemischen Gründen dazu, die Formel $O{=}O{=}O$ als die wahrscheinlichste anzusehen. Besonders scheint ihm dafür die Art zu sprechen, wie Ozon sich an ungesättigte organische Bindungen anlagert, die durch spektrometrische Messungen von Harries und Häffner[1]) ermittelt wurde. Ferner aber machten auch Analogiebeziehungen zu den Schwefelverbindungen die Formel $O{=}O{=}O$ wahrscheinlicher als die ebenfalls mögliche

Ähnliche Überlegungen stellt Moeller[2]) an und schlägt vor, durch thermische und optische Messungen die Schwingungszahlen der Atome und daraus die Struktur zu bestimmen. Riesenfeld und Egidius (loc. cit.) kommen auf Grund ihrer Studien über die Einwirkung von Ozon auf Schwefelverbindungen ebenfalls zu der Formel $O{=}O{=}O$, und nur die Reaktion zwischen Ozon und Schwefeldioxyd veranlasst sie, ein Tautomeriegleichgewicht zwischen dieser und der ringförmigen Struktur anzunehmen.

Nun bieten die in der organischen Chemie üblichen Untersuchungen additiver Eigenschaften ein bequemes Mittel, um bei Sauerstoffverbindungen einen Rückschluss auf die Konstitution zu ziehen. In dieser Abhandlung ist das Molekularvolumen des flüssigen Ozons bei ver-

[1]) Lieb. Ann. **374**, 302, 330 (1913).
[2]) Loc. cit., S. 7 und 18.

schiedenen Temperaturen bestimmt worden. Nun kennt die Regel der Additivität des Siedevolumens von Kopp[1]) zwei verschiedene Atomvolumina für den Sauerstoff, je nachdem, ob das Atom an nur ein anderes gebunden ist (endständiger, Karbonylsauerstoff), oder ob es an zwei andere Atome gebunden ist (mittelständiger, Äthersauerstoff). Es bestehen, wie sich an zahlreichen anorganischen Verbindungen zeigen lässt und wie Nernst (loc. cit.) auch an Chlor und Brom zeigt, keine Bedenken, die Koppsche Regel auch auf anorganische Verbindungen und auf Elemente anzuwenden. Wir kennen das Siedevolumen des Ozons zu 33 ccm/Mol. Berechnen wir nun das Siedevolumen additiv, indem wir alle denkbaren Kombinationen von Karbonyl- und Äthersauerstoff zugrunde legen, so ergibt sich:

Tabelle 7.

Äther-sauerstoff-atome	Karbonyl-sauerstoff-atome	Strukturformel	Mol.-Vol. ber.	Mol.-Vol. gef.	Abweichung in %
0	3	—	36·6	33·0	+ 10·8
1	2	$O{=}O{=}O$	32·2		− 2·5
2	1	—	27·8		− 15·8
3	0		23·4		− 29·2

Es ist ganz deutlich, dass nur die Annahme eines kettenförmigen Moleküls die Additivitätsforderung befriedigt, während alle anderen Kombinationen Abweichungen bedingen, die über die sonst bei der Koppschen Regel auftretenden weit hinausgehen.

Es ist dem Verfasser an anderer Stelle[2]) möglich gewesen, den Quotienten: Summe der Atomvolumina/Molekularvolumen, und zwar der Exaktheit halber für den kritischen Punkt, im Sinne des Bykschen Quantentheorems als von Stoff zu Stoff variable Funktion eines h enthaltenden Ausdruckes darzustellen. In dieser Form gilt die Koppsche Regel auch für tiefsiedende Stoffe. Das kritische Volumen des Ozons beträgt 89·4 ccm/Mol., der erwähnte Quotient, mit dem es zu multiplizieren ist, um additiv zu werden, 0·935[1]). Das ergibt für die Summe der kritischen Atomvolumina: gefunden 83·5. Wir erhalten nunmehr:

[1]) Nernst, Theor. Chemie, 8. Aufl., S. 355 (1921).
[2]) Zeitschr. f. Physik **11**, 188 (1922).

Tabelle 8.

Äther-sauerstoff-atome	Karbonyl-sauerstoff-atome	Struktur-formel	Summe der At.-Vol. ber.	Summe der At.-Vol. gef.	Abweichung in %
0	3	—	95·7	83·5	+ 14·6
1	2	$O=O=O$	84·2		+ 0·7
2	1	—	72·7		− 13·0
3	0	O / $O—O$	61·2		− 26·7

Man kann hiernach sagen, dass sich aus den Volumregelmässigkeiten mit grosser Wahrscheinlichkeit die kettenförmige Struktur $O=O=O$ ableitet.

IV. Zusammenfassung.

1. Flüssiges Ozon und flüssiger Sauerstoff sind nicht in allen Verhältnissen mischbar. Ozon ist bei — 183° mit 30% Sauerstoff gesättigt. Die kritische Lösungstemperatur beträgt — 158°.

2. Durch Fraktionierung der Ozonphase ist reines Ozon darstellbar.

3. Sein Molekulargewicht ergibt sich titrimetrisch (Borsäurezusatz zweckmässig) und nach Dumas zu $O_3 = 48$. Damit wird die Oxozontheorie hinfällig.

4. Der Siedepunkt liegt bei — 112·3° oder 160·9° abs.

5. Die kritische Temperatur liegt bei — 5° oder 268° abs.

6. Die Dichte des flüssigen Ozons beträgt bei — 183° 1·71.

7. Die thermische Ausdehnung des flüssigen Ozons vollzieht sich zwischen $T = 80°$ und $T = 190°$ abs. nach der Gleichung:

$$\frac{1}{D} = 0{\cdot}512 + 0{\cdot}000\ 456\ T + 0{\cdot}000\ 003\ 93\ T^2.$$

8. Die kritische Dichte beträgt 0·54, das kritische Volumen 89·4 ccm/Mol.

9. Ozon erstarrt in flüssigem Wasserstoff zu einer schwarzblauen Kristallmasse vom Schmelzpunkt — 251·4° oder 21·8° abs.

10. Der kritische Druck berechnet sich zu 67 Atm.

11. Für Ozon gilt das klassische Theorem der übereinstimmenden Zustände, genauer aber das Quantentheorem.

12. Daher hat auch flüssiges Ozon das Molekulargewicht $O_3 = 48$.

13. Die Struktur des Ozons ist wahrscheinlich kettenförmig: $O{=}O{=}O$.

Die vorliegende Arbeit wurde im Winter-Semester 1921/22 und Sommer-Semester 1922 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E. H. Riesenfeld ausgeführt. Ich möchte an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer für seine unermüdliche Beratung und Mitarbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Ebenso sei mir gestattet, Herrn Geh. Reg.-Rat Präsidenten Prof. Dr. Walther Nernst, unter dessen Direktorat ich den ersten Teil dieser Untersuchung noch ausführen durfte, für das wohlwollende Interesse aufrichtig zu danken, das er ihr stets entgegenbracht hat.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Über die innere Reibung der Gase bei tiefen Temperaturen.

Von

P. Günther.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 5. 24.)

Von W. Nernst[1]) sind aus der Theorie der sogenannten Gasentartung einige Folgerungen gezogen worden, durch welche mittelbar das Interesse auf den Verlauf der inneren Reibung der Gase bei ganz tiefen Temperaturen hingelenkt worden ist. Nernst konnte nämlich zeigen, dass die von ihm für ein entartetes Gas gegebene Zustandsgleichung

$$p = \frac{R}{v} \cdot \frac{\beta v}{1 - e^{-\frac{\beta v}{T}}} \tag{1}$$

gastheoretisch erklärt werden kann, wenn man das Vorhandensein einer Abstossungskraft von der Form

$$k = \frac{h^2}{4 \pi m} \cdot \frac{1}{r^3} \tag{2}$$

zwischen den Molekülen annimmt (h = Plancksche Konstante, m = absolutes Molekulargewicht, r = Abstand zweier Moleküle). Aus diesem einfachen, aber sehr merkwürdigen Kraftgesetz, nach dem die Kraft der Masse und der dritten Potenz der Entfernung umgekehrt proportional geht, lässt sich unter der vereinfachenden Annahme, dass die Moleküle sich mit gleicher Geschwindigkeit bewegen, der folgende Wert für die innere Reibung eines Gases berechnen:

[1]) Ber. d. preuss. Akademie 8, 118 (1919).

$$\eta = \varkappa \cdot \frac{m^3 \cdot u^3}{h^2} \tag{3}$$

(u = Molekulargeschwindigkeit).

Hierbei ist $\varkappa$ ein unsicherer Zahlenfaktor, der von Nernst als zwischen $^1/_9$ und $^2/_3$ liegend angenommen wird. Da nach dieser Formel die innere Reibung der dritten Potenz der Molekulargeschwindigkeit proportional ist und die Molekulargeschwindigkeit ihrerseits mit der Wurzel aus der Temperatur sich verändert, so ergibt sich für ihren Gültigkeitsbereich, der bei sehr tiefen Temperaturen zu suchen ist, eine Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung mit $T^{3/2}$. Durch diese Überlegung ist ein Zusammenhang zwischen der Veränderlichkeit einer Grösse im experimentiell zugänglichen Gebiet und dem für das Experiment nicht erreichbaren entarteten Zustand der Gase hergestellt.

Allerdings ergibt auch die Formel von Sutherland[1])

$$\frac{\eta_0}{\eta_T} = \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1 + \frac{C}{T}}{1 + \frac{C}{T_0}},$$

die den Wert der inneren Reibung bei manchen Gasen, wie Stickstoff, Kohlenoxyd, Ammoniak über grosse Temperaturgebiete hinweg richtig darzustellen vermag, was neuerdings von Vogel[2]), durch Messung bei den Temperaturen der flüssigen Luft gezeigt worden ist, für die allertiefsten Temperaturen einen Abfall proportional $T^{3/2}$. Hierbei ist C eine Grösse, die nach Sutherlands Definition proportional der potentiellen Energie zweier Moleküle unmittelbar vor dem Stosse und somit ein Mass für die Kohäsionskraft der Moleküle sein soll. Aber diese Konsequenz der Sutherlandschen Formel ist nur zufälliger Art; wie nämlich Chapmann[3]) gezeigt hat, sind von Sutherland bei einer Reihenentwicklung quadratische Glieder vernachlässigt worden, die für kleine Werte von T beträchtlich anwachsen. Tatsächlich geht schon aus Messungen von Kamerlingh-Onnes[4]) und Vogel[5]) an Wasserstoff und Helium bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffes hervor, dass die Sutherlandsche Formel für diese beiden Gase, die

[1]) Phil. Mag. **36**, 507 ff. (1893).
[2]) Ann. d. Physik **4**, 43 (1914).
[3]) Phil. Trans., A. **211**, 459 (1912).
[4]) Leiden Comm. **134**.
[5]) Loc. cit.

allein bei so tiefen Temperaturen untersucht werden können, im tiefsten Gebiet für η völlig falsche Werte ergibt. Die genaue Form der Sutherlandschen Formel hätte nach Chapmann zu lauten:

$$\frac{\eta_0}{\eta_T} = \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2} \cdot \frac{1 + \frac{C}{T} - \left(\frac{C'}{T}\right)^2}{1 + \frac{C}{T_0} - \left(\frac{C'}{T_0}\right)^2}$$

und es ist von Vogel gezeigt worden, dass sie bei geeigneter Bestimmung von C' auch die bekannten Werte der inneren Reibung von Wasserstoff und Helium bei etwa 20° abs. zwar nicht streng, aber doch mit grosser Annäherung wiedergeben kann. Diese Formel wird nun bei der Extrapolation bis in die Nähe des Nullpunktes physikalisch sinnlos, wie man daraus ersieht, dass der Zähler

$$1 + \frac{C}{T} - \left(\frac{C'}{T}\right)^2$$

für endliche Werte von T Null und auch negativ werden kann, was für η_T zu physikalisch unmöglichen Konsequenzen führt. Bei der Extrapolation wenig unter 20° abs. herunter ergibt diese Formel einen sehr viel langsameren Abfall der inneren Reibung als mit $T^{3/2}$. Durch Messung von η-Werten bei der Temperatur des abgepumpten Wasserstoffes muss es möglich sein, zu entscheiden, ob die bei hohen Temperaturen recht genau gültige Formel von Sutherland-Chapmann den Verlauf der Viskosität auch noch ein Stück weiter darzustellen vermag, oder ob hier etwas prinzipiell Neues, wie etwa das Nernstsche Kraftgesetz, bemerkbar wird und ein beschleunigter Abfall auftritt.

Experimentelles.

An Messungen der inneren Reibung von Gasen in geringer Entfernung vom absoluten Nullpunkt lagen bisher nur die Arbeiten von Kamerlingh-Onnes und S. Weber[1]) und von Vogel über Wasserstoff und Helium vor, wobei Kamerlingh-Onnes seine Werte durch Messung der Durchströmungsgeschwindigkeit des Gases durch eine Kapillare (Transpirationsmethode) und Vogel durch Messung der Dämpfung schwingender Platten erhalten hat. Die Messungen von Kamerlingh-Onnes und Vogel weichen am tiefsten Punkt nicht ganz unerheblich voneinander ab, was von Vogel auf eine Verengerung des effektiven kapillaren Durchmessers durch die bei der tiefen

[1]) Kamerlingh-Onnes, loc. cit.

Temperatur stärkere Gasadsorption zurückgeführt wird. Auch die von mir nach der Schwingungsmethode gemessenen Werte liegen jeweils etwas tiefer als etwa vorhandene Vergleichswerte von Kamerlingh-Onnes.

Die Methode der schwingenden Platten hat grundsätzlich den Vorteil einer äusserst einfachen mathematischen Theorie. Ferner kann man mit Untersuchungen danach bis zu relativ kleinen Drucken gehen. Die Veränderungen der Adsorptionserscheinungen an den Grenzflächen bleiben ohne Bedeutung. Diese von Maxwell[1]), O. E. Meyer[2]), König[3]), Schumann[4]), Hogg[5]) und Zemplén[6]) theoretisch und praktisch sehr gründlich durchgebildete Methode besteht darin, dass eine im Mittelpunkte befestigte, horizontal schwebende, kreisförmige Glasscheibe um den Aufhängefaden Torsionsschwingungen ausführt, die durch die Reibung der an der Platte adhärierenden Gasschicht an den entfernteren Gasschichten gedämpft werden. Um diese Gasschichten festzuhalten, lässt man die Platte zwischen zwei festen, ihr genau parallel gestellten Platten schwingen. Zum genauen Ablesen der Amplitude wird ein kleiner Galvanometerspiegel mit dem schwingenden System starr verbunden. Bei idealisierender Betrachtung ergibt sich dann das logarithmische Dekrement der Schwingungen als der inneren Reibung des Gases direkt proportional.

Die genaue Ausführung des dem von

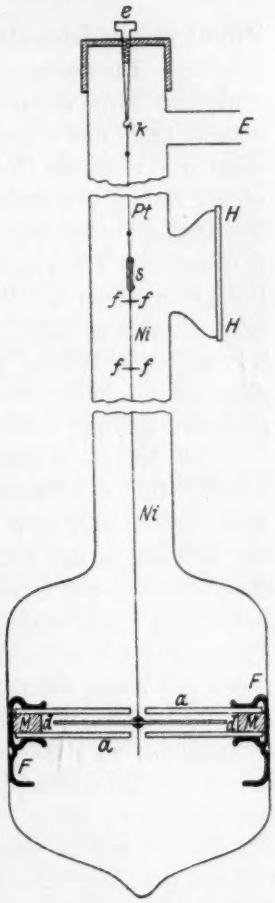


Fig. 1.
Gesamtlänge 500 mm, Länge des *Pt*-Drahtes etwa 180 mm, Dicke des *Pt*-Drahtes 0·05 mm, Durchmesser des Spiegels 6 mm, Länge des unteren Teiles 80 mm, Durchmesser des unteren Teiles 60 mm, Durchmesser der festen Scheiben 85 mm, Durchmesser der beweglichen Scheiben 39·8 mm, Dicke der beweglichen Scheiben 1·1 mm, Abstand der festen Scheiben 3·6 mm, Dicke der reibenden Schichten 1·3 mm, Schwingungszeit etwa 18 Sek.

[1]) Phil. Trans. 249 (1866).
[2]) Kinetische Gastheorie **1**, 171.
[3]) Wied. Ann. **25**, 618 (1885); **32**, 194 (1887).
[4]) Wied. Ann. **23**, 353 (1884).
[5]) Proc. Amer. Acad. **40**, 611 (1905).
[6]) Ann. d. Physik **19**, 783 (1906).

Vogel verwendeten ziemlich genau nachgebildeten Apparates ergibt sich aus Fig. 1. Die schwingende Platte *d* sass fest auf einem möglichst genau senkrecht durch ihren Mittelpunkt geführten Glasstab *Ni*, der an seinem oberen Ende den Galvanometerspiegel *S* trug und seinerseits an einem dünnen Platindraht *Pt* hing. Bei den ersten Versuchen war der Draht an einem Haken *k* aufgehängt, der an der den Apparat verschliessenden Messingkappe befestigt war. Bei den späteren Versuchen wurde auf den Apparat ein eingeschliffener Glaskopf aufgesetzt, der in seinem Hohlraum einen gleichfalls durch einen Schliff eingeführten horizontalen Glaskonus trug. Der Draht lief dann auf dem Ende des Konus wie auf einer Winde, und man konnte das ganze schwingende System, ohne den Apparat zu öffnen, heben oder senken, und zwecks Nullpunktsverstellung drehen.

Der Spiegel wurde durch das Fenster *H* mit einem Fernrohr anvisiert. Um das Fenster war eine Heizwicklung gelegt, damit nicht nach dem Eintauchen des unteren Apparateteiles in die Kältebäder ein Beschlagen des Fensters erfolgte. Die Torsionsschwingung wurde durch Annäherung eines Magneten an die auf der Achse des Apparates befestigten horizontalen Eisenstäbchen *f* erregt. Die festen Scheiben *a* waren genau wie bei Vogel durch den Druck der Stahlklammern *F* gegen die Wand des Glasgefässes getragen. Bei den Messungen wurde nur der untere, verbreiterte Teil des Apparates in das Temperaturbad eingetaucht, so dass der tordierte Platindraht und der Spiegel sich immer auf Zimmertemperatur befanden. Der Apparat[1]) war in einem Kellerraum an einer besonders erschütterungsfreien Wand befestigt. Die Verbindung zu den Nebenapparatgn erfolgte durch eine elastische Glasspirale. Die Schwingungsdauer betrug etwa 18 Sekunden, die zur Dekrementsmessung benutzten Amplituden 3 bis 5 Bogengrade.

Das Dekrement der beobachteten Schwingung ist ausser durch die innere Reibung des Gases noch durch folgende Korrekturgrössen bestimmt:

1. Die innere Reibung des Aufhängedrahtes unter der Last der schwingenden Platte.

2. Die Gasreibung des mitgedrehten, senkrecht stehenden Galvanometerspiegels.

3. Die durch nicht völlig senkrechte Stellung der schwingenden Platte zur Schwingungsachse entstehende äussere Reibung.

[1]) Bei der nicht ganz einfachen Montierung des Apparates wurde ich am Anfang der Arbeit von Herrn Dr. Vogel aufs freundlichste unterstützt. Die Montierung erfolgte genau so, wie Vogel das für den von ihm benutzten kleineren Apparat beschrieben hat.

4. Eine etwa neben der Torsionsschwingung noch vorhandene transversale Pendelschwingung des Systems.

Da der Einfluss der unvermeidbaren Störungsquellen 1 und 2 um so geringer wird, je grösser die reibende Gasschicht auf der schwingenden Platte ist, musste für die Messung der ganz kleinen inneren Reibungen bei der Temperatur des abgepumpten Wasserstoffes ein grösserer Apparat als der von Vogel seinerzeit verwendete gebaut werden. Die Ermittelung der Korrekturen aus 1 und 2 wurde dadurch erleichtert, dass sich der Spiegel und der Platindraht hoch über dem mit dem gekühlten Gase gefüllten eigentlichen Schwingungsraum befanden und immer die Zimmertemperatur behielten. Unter der Voraussetzung, dass die Korrekturen aus 3 und 4 zu vernachlässigen seien, konnte die Summe der Korrekturen aus 1 und 2 durch Beobachtung des logarithmischen Dekrements in Wasserstoff und Luft zwischen der Temperatur von 0° und 25°, wo die innere Reibung dieser Gase genau bekannt ist, ermittelt werden. Dies geschah im einzelnen ganz wie es von Vogel[1]) beschrieben ist. Die Korrektur aus 1 wurde in der Weise ermittelt, dass man die Platte in dem höchsten mit Kohle und flüssigem Wasserstoff erreichbaren Vakuum schwingen liess und die Abnahme der Amplitude nach 4, 6 und 8 Stunden bestimmte. Sie ergab sich, als logarithmisches Dekrement gemessen zu etwa $5 \cdot 10^{-5}$. Ihre wirklich genaue Bestimmung war weder möglich noch erforderlich. Da die Summe der Korrekturen aus 1 und 2 bekannt war, konnte nun die Korrektur aus 2 berechnet werden. Die Summe der beiden Korrekturen schwankte zwischen 41 und $37 \cdot 10^{-5}$.

Was die Vernachlässigung der Korrektur infolge nicht völlig senkrechter Stellung der Platte zur Schwingungsachse betrifft, so kann dies damit begründet werden, dass beim Schwingen der Platte selbst bei grossen Amplituden keine vertikale Verschiebung des Plattenrandes mit dem Auge zu bemerken war. Beim Anvisieren mit dem Kathetometer zeigte sich eine vertikale Verschiebung von kaum mehr als $^1/_{100}$ mm[1]). Was die Korrektur aus transversalen Schwingungen betrifft, so war es günstig, dass die Dauer der Transversalschwingung von ganz anderer Grösse als die Dauer der Torsionsschwingungen war, so dass das Vorhandensein einer Transversalschwingung sich durch grobe Unregelmässigkeit der Umkehrpunkte bemerkbar machte. War die innere Reibung des im Apparat befindlichen Gases einigermassen gross, so

[1]) Loc. cit.

[1]) Der Firma Schmidt & Hänsch danke ich für die besonders präzise Herstellung dieses Apparateteils.

klang die beim Erregen der Torsionsschwingung mit dem Magneten stets auch entstehende Transversalschwingung nach einigen Hin- und Hergängen vollständig ab, so dass die reine Torsionsschwingung beobachtet werden konnte. Bei kleiner innerer Reibung des Gases hielt sich die Transversalschwingung aber sehr lange. Die in den nachfolgenden Tabellen enthaltenen Versuchsreihen wurden in der Weise ausgeführt, dass die bei der Temperatur der flüssigen Luft einmal erregte Schwingung für die ganze Versuchsreihe bis zur tiefsten Temperatur benutzt wurde. In dem Umstande, dass es auch so nicht gelang, die Messungen bei der tiefsten Temperatur vollständig frei von Transversalschwingungen zu machen, ist die Ursache für die Abweichungen der Beobachtungen untereinander bei den tiefsten Werten zu sehen. Hier genügte schon der kleinste Anlass, um geringe neue Transversalschwingungen in dem System hervorzurufen.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass Gleitung erst bei Drucken unterhalb von 30 mm auftrat.

Die Temperaturmessung geschah bei den Temperaturen der flüssigen Luft durch ein Bleithermometer, das über einen Glaskörper gewickelt und auf der oberen der beiden feststehenden Glasplatten befestigt war. Die Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs wurden aus dem Druck, unter dem der Wasserstoff siedete, bestimmt. Um die beiden tiefsten Messpunkte möglichst weit auseinander zu rücken, wurde versucht, den Wasserstoff unter etwas erhöhtem Druck sieden zu lassen, in dem das zum Abpumpen bestimmte Rohr geschlossen wurde, so dass der Wasserstoff durch die Gummidichtung zwischen dem Dewargefäss und der darauf befindlichen Verschlussscheibe abblasen musste; doch gelang es nur bei zwei Versuchen, hierdurch eine Temperaturerhöhung von wenigen $^1/_{10}{}^\circ$ zu erzielen.

Geeicht wurde stets mit trockener Luft bei 0° und hierfür der von Vogel aus der Literatur gemittelte Wert $\eta = 1724 \cdot 10^{-7}$ benutzt.

Ergebnisse.

Aus den Tabellen 1 und 2 sind die Einzelheiten der Versuche mit Wasserstoff und Helium ersichtlich. p bezeichnet den Druck des Gases im Apparat, τ die Schwingungsdauer, λ das logarithmische Dekrement und k die Summe der Korrekturen. Die Grösse x ist durch die Gleichung

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^x = \frac{\eta_1}{\eta_2},$$

Tabelle 1. Innere Reibung von Wasserstoff[1]).

Vers. Nr.		p (mm)	T	τ (sec.)	$\lambda \cdot 10^5$	$k \cdot 10^5$	$(\lambda - k) \cdot 10^5$	$\eta \cdot 10^7$	x	
1	Luft	755	273·1	18·50	2801	41	2760	(1724)		
	H_2	760	273·1	18·47	1396	37	1359	848		
	H_2	320	80·8	18·47	621	36	585	365		
	H_2	130	20·8	18·47	168	35	133	83	1·37	1·14
	H_2	115	15·2	18·47	122	35	87	54		
	Luft	761	273·1	18·50	2807	41	2766	(1724)		
2	Luft	768	273·1	18·50	2768	41	2727	(1724)		
	H_2	755	273·1	18·47	1384	37	1347	851		
	H_2	320	80·8	18·47	621	36	585	365		
	H_2	127	20·7	18·47	174	35	139	88	1·41	1·25
	H_2	118	15·6	18·47	128	35	93	59		
	Luft	769	273·1	18·50	2772	41	2731	(1724)		
3	Luft	763	273·1	18·50	2765	41	2724	(1724)		
	H_2	755	273·1	18·47	1379	37	1342	850		
	H_2	316	81·0	18·47	616	36	580	367		
	H_2	127	20·4	18·47	169	35	134	85	1·21	1·08
	H_2	113	15·3	18·47	130	35	95	60		
	Luft	760	273·1	18·50	2763	41	2722	(1724)		
4	Luft	768	273·1	18·50	2786	41	2745	(1724)		
	H_2	762	273·1	18·47	1386	37	1349	848		
	H_2	326	80·4	18·47	612	36	576	362		
	H_2	131	20·5	18·47	173	35	138	87	1·52	1·13
	H_2	120	15·4	18·47	124	35	89	56		
	Luft	763	273·1	18·50	2780	41	2739	(1724)		

Tabelle 2. Innere Reibung von Helium.

Vers. Nr.		p (mm)	T	τ (sec)	$\lambda \cdot 10^5$	$k \cdot 10^5$	$(\lambda - k) \cdot 10^5$	$\eta \cdot 10^7$	x	
5	Luft	758	273·1	18·50	2787	41	2746	(1724)		
	He	763	273·1	18·51	3039	43	2996	1879		
	He	321	81·5	18·51	1445	42	1403	880		
	He	131	20·4	18·51	606	42	563	353	1·18	0·74
	He	123	16·0	18·51	465	42	423	265		
	Luft	760	273·1	18·50	2792	41	2751	(1724)		
6	Luft	760	273·1	18·50	2763	41	2722	(1724)		
	He	763	273·1	18·51	3003	43	2960	1873		
	He	321	82·4	18·51	1434	42	1392	881		
	He	131	20·5	18·51	605	42	563	356	1·06	0·72
	He	122	15·8	18·51	469	42	427	270		
	Luft	762	273·1	18·50	2768	41	2727	(1724)		
7	Luft	762	273·1	18·50	2768	41	2727	(1724)		
	He	759	273·1	18·51	3012	43	2969	1876		
	He	319	81·0	18·51	1432	42	1390	878		
	He	129	20·4	18·51	598	42	556	351	0·943	0·71
	He	120	15·7	18·51	479	42	437	276		
	Luft	760	273·1	18·50	2772	41	2731	(1724)		
8	Luft	758	273·1	18·50	2771	41	2730	(1724)		
	He	751	273·1	18·51	3018	43	2975	1876		
	He	313	81·0	18·51	1434	42	1392	878		
	He	125	20·5	18·51	602	42	560	353	0·929	0·70
	He	118	15·5	18·51	475	42	433	273		
	Luft	760	273·1	18·50	2778	41	2737	(1724)		

[1]) Die Versuche 1 und 2 sind schon in einer vorläufigen Veröffentlichung (Ber. d. preuss. Akad. 36, 1920) mitgeteilt.

definiert und soll nach Nernst bei den tiefsten Temperaturen gleich 1·5 werden.

In den Tabellen 3 und 4 sind die Mittelwerte zusammengestellt. Man sieht, dass die Grösse x bei tiefen Temperaturen immer grösser

Tabelle 3.
Ausgeglichene Werte. Wasserstoff.

T	$\eta \cdot 10^7$	x		η_N	$\eta_{S\text{-}Ch}$
273·1	849				
80·8	365				
20·6	86	1·41	1·12	88	104
15·4	57			57	100

Tabelle 4.
Ausgeglichene Werte. Helium.

T	$\eta \cdot 10^7$	x		η_N	$\eta_{S\text{-}Ch}$
273·1	1876				
81·5	879				
20·5	353	1·00	0·716	250	344
15·7	272			169	(557)[1]

wird und bei Wasserstoff dem Werte von 1·5 recht nahe kommt. Beim Helium ist das von Nernst betrachtete Gebiet noch nicht erreicht, obgleich sich auch hier ein Steigen der x-Werte mit fallender Temperatur bemerkbar macht.

In der mit η_N überschriebenen Kolumne finden sich die nach der Nernstschen Formel berechneten Absolutwerte, wobei der offenbleibende Faktor so bestimmt ist, dass die Nernstsche Formel für die tiefste Messung am Wasserstoff, wo ihre Gültigkeit am ehesten zu erwarten ist, mit der Beobachtung übereinstimmt. Der Faktor ergibt sich so zu 0·0845.

Bei den Messungen am Helium ergeben sich entsprechend der Kleinheit von x die nach der Nernstschen Formel berechneten Absolutwerte, wobei derselbe Faktor wie beim Wasserstoff benutzt wurde, als stark abweichend von der Erfahrung.

In der mit $\eta_{S\text{-}Ch}$ überschriebenen Kolumne sind die aus der Gleichung von Sutherland-Chapmann sich ergebenden Werte enthalten, wobei die von Vogel angegebenen Konstanten, mit denen der ganze Verlauf der Viskosität bei höheren Temperaturen ausgedrückt werden

[1] Die Formel verliert hier schon auf Grund des auf S. 628 gesagten ihren physikalischen Sinn.

kann, verwendet wurden. Wie man sieht, liegen die hiernach für die tiefsten Temperaturen berechneten Werte erheblich höher als die Beobachtungen, die sich beim Wasserstoff offensichtlich sehr viel besser der Nernstschen Funktion anschmiegen. Dass die Abweichungen von der Sutherland-Chapmann-Funktion unterhalb von 20° so plötzlich sichtbar werden, hat natürlich nur den äusserlichen Grund, das vor allem aus dem bei 20° gemessenen Wert die Konstante C' der Formel berechnet worden ist.

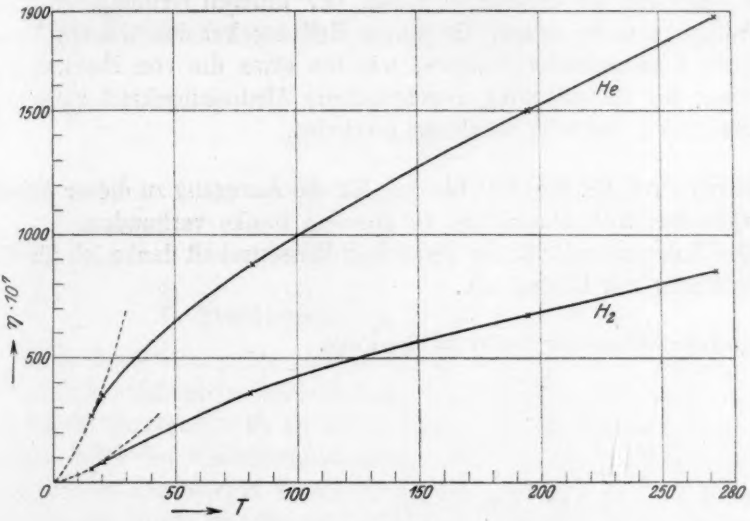


Fig. 2.

In der Kurve, Fig. 2, sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Die vom Nullpunkt ausgehenden gestrichelten Linien entsprechen dem von Nernst vorausgesagten Abfall mit $T^{3/2}$. Man sieht, wie die beobachtete Kurve für Wasserstoff in diese Kurve beinahe tangential einmündet, während das beim Helium noch nicht der Fall ist. Die Neigung der Kurve macht es aber wahrscheinlich, dass sich bei noch tieferen Temperaturen auch hier der vorausgesagte Abfall ergibt.

Zusammenfassung.

1. Der von Nernst für die tiefsten Temperaturen vorausgesetzte Abfall mit $T^{3/2}$ konnte am Wasserstoff durch neue Messungen angenähert bestätigt werden. Auch beim Helium konnte ein beschleunigter Abfall, wenn auch noch nicht nach der von Nernst aufgestellten Funktion festgestellt werden.

2. Die Formel von Sutherland versagt vollständig für die innere Reibung von Wasserstoff und Helium bei 20° abs. Nach Chapmann ist bei ihrer Ableitung ein quadratisches Glied mit einer neuen Konstanten vernachlässigt worden, durch dessen Einfügung sie auch noch für diese Messungen einigermassen zum Stimmen gebracht werden kann. Allerdings wird sie dann bei den tiefsten Temperaturen physikalisch sinnlos.

Für das unterhalb von 20° liegende Gebiet ergibt sie dann aber einen erheblich zu langsamen Abfall der inneren Reibung, so dass das Auftreten eines neuen, die innere Reibung bei den tiefsten Temperaturen bestimmenden Faktors, wie ihn etwa die von Nernst zur Erklärung der Gasentartung angenommene Abstossungskraft zwischen den Molekülen darstellt, bewiesen erscheint.

Herrn Prof. Dr. Nernst bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und viele wertvolle Ratschläge zu grossem Danke verbunden.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft danke ich für die Unterstützung mit Geldmitteln.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Experimentelle Untersuchungen zur Detonationsgrenze gasförmiger Gemische.

Von

Rudolf Wendlandt.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 3. 24.)

I. Einführung und vorhandene Daten.

Die Ausbreitung der gewöhnlichen Flamme durch ein explosives Gemisch unterliegt in jeder Hinsicht weitgehend dem Einfluss der Versuchsbedingungen[1]). Es ist somit nicht statthaft, von der Explosionsgrenze oder der Flammengeschwindigkeit bei einem bestimmten Prozentsatz an Explosivgas zu sprechen. Jede Zahlenangabe ist streng auf Zündweise, Form und Material des einschliessenden Gefässes, auf den bereits durchlaufenen Weg, kurz, auf die betreffende Versuchsanordnung zu beschränken[2]). Bei ganz bestimmter Anordnung lassen sich ganz bestimmte Zahlen sehr wohl angeben. Untersucht ist die Explosivgrenze für mehrere Gemische sehr häufig unter den verschiedensten Bedingungen, dementsprechend mit sehr verschiedenen Ergebnissen[3]).

Schon die erste eingehende Untersuchung der Detonation durch Berthelot und Vieille[4]) betont dagegen neben der überraschend hohen

[1]) Mallard und Le Chatelier, Ann. d. Mines VIII, **4**, 296 ff. (1883). H. Dixon, Phil. Trans. R. S. **175**, 618 ff. (1884). Bunte und Eitner, Journ. f. Gasbeleuchtung u. Wasservers. **44** (1901); **45** (1902).

[2]) Temperatur- und Druckabhängigkeit selbstverständlich.

[3]) Man findet vielfach unzulässig verallgemeinerte und deshalb einander widersprechende Zahlen. Angaben verschiedener Beobachter sind nicht ohne weiteres vergleichbar.

[4]) L'onde explosive, A. ch. V, **28**, 289 ff. (1883); siehe Nernst, Theoret. Chemie X, 769.

Geschwindigkeit (km/sec) und dem hohen Druck der Detonationswelle deren quasistationäre Eigenart: in langen Rohren sei die Detonationsgeschwindigkeit eine für jedes Gemisch kennzeichnende Grösse, unter anderem unabhängig vom durchlaufenen Weg, vom Material des einschliessenden Rohres und oberhalb eines gewissen Querschnittes auch vom Rohrdurchmesser. Wir werden im folgenden bei ebener Wellenfront Verdichtung hinter der Flamme und konstante hohe Ausbreitungsgeschwindigkeit auf beliebig lange Strecken für die Kennzeichen normaler Detonation ansprechen[1]). Die Grenze der Detonationsfähigkeit explosiver Systeme ist nur gelegentlich nebenher behandelt worden, wenn der Detonationvorgang experimentell oder theoretisch untersucht wurde. Die bestimmenden Umstände blieben unaufgeklärt, obwohl sie an sich beachtenswert sind und ihre Kenntnis für die Auffassung des Detonationsvorganges überhaupt wertvoll sein musste. Auch kommt der Detonationsgrenze bedeutendes praktisches Interesse zu. Die vorliegende Arbeit ist bestrebt, sie selbst und die Verhältnisse in ihrer Umgebung für einige gasförmige Gemische zahlenmässig festzulegen. Man konnte ferner hoffen, dadurch einer allgemeinen Erklärung näher zu kommen. Nicht die Fähigkeit, die Detonation von selbst auszubilden, sondern diejenige, die Detonationswelle quasistationär fortzuleiten, wenn die Bedingungen zu ihrer Ausbildung an einem Orte gegeben wurden, bildet den Gegenstand der Untersuchung. Dass wahrscheinlich auch letztere Fähigkeit vielen recht explosiven Gemischen abzusprechen war, beleuchtet nur eine der theoretisch und experimentell bisher nicht völlig geklärten Fragen.

Für stark durch inertes Gas verdünnte oder an sich schwache Gemische sind die Ergebnisse Berthelot und Vieilles nicht brauchbar, besonders sind die Geschwindigkeitswerte viel zu niedrig[2]). Sorgfältige Messungen Dixons[3]) haben gezeigt, dass solche Gemische grösseren Rohrquerschnitt und zuverlässigere Zündung verlangen. Während reines elektrolytisches Gas $2\,H_2 + O_2$ bereits beim Übergang von 5 zu 9 mm Durchmesser keinen Geschwindigkeitszuwachs mehr aufweist, konnte Dixon für weitgehend verdünnte Gemische selbst 9 mm Rohrdurchmesser nicht beibehalten, wenn er konstante Zahlen erhalten wollte. Er benutzte 13 mm weites Bleirohr von 100 m Länge, auf

[1]) Es muss schon hier auf weitere und mehr theoretische Veröffentlichungen in dieser Zeitschr. verwiesen werden; bis dahin vgl. die Diss. des Verfassers, Berlin 1923: Detonationsgrenze und Det. . . . .

[2]) Mehrere 100 m/sec.

[3]) The rate of explosion in gases, Phil. Trans. A. **184**, 97—188 (1893).

eine Trommel von 2 Fuss Durchmesser gewunden. Seine Untersuchung galt nicht der Detonationsgrenze; doch gibt er zwei bei Atmosphärendruck[1]) nicht detonierende Gemische an

(im 13 mm-Rohr: $2\,H_2 + O_2 + 7\,N_2$, $C_2N_2 + O_2 + 3\,N_2$),

ferner zwei Gemische, die nicht mehr regelmässig oder in einigen Versuchen gar nicht detonierten ($H_2 + N_2O + 2\,N_2$ 1650 m/sec, 1416 m/sec; $2\,CH_4 + 3\,O_2 + 5\,N_2$ 1888 m/sec, 1872 m/sec, goes out sometimes). Die nächsten von Dixon untersuchten Gemische enthielten gleich ein oder zwei Mole N_2 weniger und bewiesen dementsprechend ein normales Verhalten ($2\,H_2 + O_2 + 5\,N_2$ 1815 m/sec; $C_2N_2 + O_2 + 2\,N_2$ 2166 m/sec). Diese Einzelzahlen lassen nicht erkennen, welche Umstände eigentlich die Grenze bedingen, ja es scheint in den verdünntesten Gemischen eine definierte Geschwindigkeit nicht zu existieren. Auch war es nicht sicher, ob eine weitere Vergrösserung des Rohrdurchmessers bei so schwachen Gemischen noch einflusslos bleiben würde. Zahlenangaben über die Detonation stark verdünnter Gasgemische finden sich sonst nur noch bei Le Chatelier[2]), der ähnlich wie Dixon drei Grenzgemische angibt. Doch enthielt seine Apparatur bei 10 mm Rohrdurchmesser noch verengte Stellen, die selbst bei weiterem Rohr vermieden werden müssen; beim Durchqueren dieser Stellen setzte die Detonationswelle in den angegebenen „Grenzgemischen" aus und sogleich selbsttätig wieder ein; zudem war seine Zündweise für schwache Gemische wenig vorteilhaft. Seine Zahlen können zur Deutung der Grenze nicht benutzt werden[3]). Le Chatelier knüpft ferner Äusserungen zur Detonationsgrenze an die aus seinen Photogrammen abgeleitete Annahme, dass die Detonationswelle einige cm vor der Flamme einsetze. In seiner vortrefflichen photographischen Untersuchung tritt Dixon[4]) dem entgegen. Im übrigen verweise ich auf eine spätere theoretische Untersuchung[5]).

II. Die Versuchsanordnung.

Ein langes durchsichtiges Detonationsrohr wird mit explosiver Gasmischung gefüllt. Durch geeignete Initialzündung an einem Rohrende

[1]) Über den Einfluss von Anfangsdruck und Temperatur vgl. S. 638, Anm. 3; ferner Berthelot und Le Chatelier, A. ch. VII, 20 (1900).

[2]) Compt. rend. **130**, 1755 (1900); **131**, 30 (1900); vgl. auch Berthelot und Le Chatelier, A. ch. VII, 20 (1900).

[3]) Vgl. S. 653 Anm. 5, ferner S. 638 Anm. 1.

[4]) Phil. Trans. A. **200**, 315—352 (1903).

[5]) Vgl. S. 638 Anm. 1.

wird der Detonationsvorgang eingeleitet. Ist das Gemisch detonierbar, so durchläuft eine Detonationswelle das Rohr mit sehr grosser Geschwindigkeit. Diese Geschwindigkeit ist die zur Beurteilung detonationsartiger Vorgänge massgebendste Grösse und wird gemessen. Selbstverständlich ist eine Reihe von Nebenbeobachtungen zu verzeichnen. Wesentlich ist besonders die Beobachtung der Lichterscheinung.

1. Herstellung, Aufbewahrung, Analyse der Gemische.

Zur Untersuchung kamen Wasserstoff und Kohlenoxyd gemischt mit Luft, ferner Kohlenoxyd gemischt mit Sauerstoff. Wasserstoff wurde aus 30%iger Natronlauge an Nickelelektroden elektrolytisch entwickelt, durch ein elektrisch geheiztes Platinasbestrohr geleitet, in konzentrierter Schwefelsäure gewaschen und über Wasser in einem Kupfergasometer von 20 oder 30 Liter Inhalt aufgefangen, dessen Standrohr eine Millimeterteilung unterlegt war. Im Gasometer befand sich bereits die gewünschte Luftmenge. Kohlenoxyd wurde aus 95%iger Ameisensäure und konzentrierter Schwefelsäure bereitet, in Kalilauge gewaschen und in gleicher Weise mit Luft oder Sauerstoff gemischt. Zur Sauerstoffentwicklung diente die für Wasserstoff benutzte Vorrichtung. Das Gas trat durch ein Platinasbestrohr und nach dem Waschen in Kalilauge zum Gasometer. Dem fertigen Gemisch blieben zu vollständiger Diffusion mehrere Stunden Zeit, doch wurde es nie länger als einen Tag aufbewahrt und stets vor dem Versuch analysiert. Gasproben, die bei der Füllung die Apparatur durchstrichen hatten, zeigten bei wiederholter Prüfung die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches. Das Knallgas ($2\,H_2 + O_2$) der Zündstrecke wurde in einem der Gasometer für einige Versuche vorrätig gehalten. — Eine Bürette nebst Zubehör nach Hempel diente zur Analyse. Wasserstoff wurde nach Winkler[1]) in der Paladiumasbestkapillare verbrannt. Führt man durch die dauernd erhitzte Palladiumasbestkapillare ein Kohlenoxydgemisch zwei- bis dreimal zur unmittelbar angeschlossenen *KOH*-Pipette, so gelangt man bei Abwesenheit mitverbrennender Gase schneller zu genaueren Werten, als bei der üblichen Absorption in ammoniakalischem Kupferchlorür nach vorheriger Sauerstoffabsorption, und auch verglichen mit der Verwendung der Explosionspipette dürfte solches Vorgehen Vorzüge besitzen. Trocken untersuchte Gemische traten durch ein Chlorcalciumrohr und zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure in die Apparatur, die selbst durch einen trockenen Luftstrom bei vermindertem Druck von Feuchtigkeit befreit wurde. Bei der Unter-

[1]) Gasanalyse, 4. Aufl., herausg. von O. Brunck, 1919, S. 188—197.

suchung feuchter Gemische wurden die über Wasser bei Zimmertemperatur aufbewahrten Gase durch eine wassergefüllte, im Wassermantel auf konstanter Temperatur gehaltene Waschflasche geleitet.

2. Detonationsrohr, Initialwelle.

Zur Aufnahme des Untersuchungsgemisches diente Jenaer Hartglasrohr L von 21 mm lichter Weite, das einem am Boden befestigten niedrigen Holzgestell H auflag[1]). Es bedurfte einer möglichst wohldefinierten, sicher ausreichenden, aber nicht übermässig starken (vgl. S. 646) Initialzündung. Zu diesem Zweck ging dem Glasrohr ein 130 cm langes Stahlrohr E gleicher Weite vorauf, das mit Wasserstoffknallgas $2H_2 + O_2$ gefüllt wurde. Das Stahlrohr trug kurz vor der Verbindungsstelle mit dem Glasrohr seitlich einen luftdicht schliessenden Messinghahn G. 10 cm vom anderen Ende enthielt es eine 3 mm-Funkenstrecke D aus isoliert durch die Wandung geführten starken Kupferdrähten, die durch ein

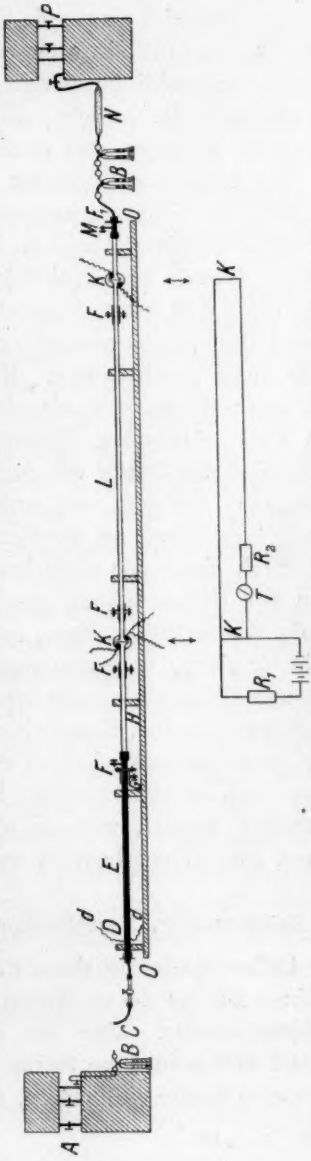


Fig. 1. Übersichtsskizze des kurzen Explosionsrohres mit Schaltungsschema.
A = Kupfergasometer mit Wasserstoffknallgas ($2H_2 + O_2$). B = Waschflaschen (H_2SO_4) konz. C = Druckschlauch, zu verbinden mit einer rotierenden Ölpumpe, bzw. mit einem ins Freie führenden Bleirohr, bzw. mit dem Gasometer A. D = Funkenstrecke (3 mm); d,d zur Sekundärspule des Induktoriums. E = Stahlrohr (130 cm lang, 21 mm licht). F = Flanschen (5 cm Durchmesser), F_1 zum Anschrauben der Verlängerung. G = Seitlicher Messinghahn. H = Holzsteg (00 = 5 m). K = Glasansätze (15 mm lang, 11 mm licht) mit eingezogener Aluminiumfolie. L = Jenaer Hartglasrohr (21 mm licht, fast 3 mm Wand). M = Hahn zum Manometer. N = Chlorcalciumrohr. P = Gasometer mit Untersuchungsgemisch. R = Widerstände ($R_1 = R_2$, etwa je 10^4 Ohm). S = Akkumulatorenbatterie (2—8 Volt). T = Ballistisches Galvanometer (mit Spiegel und Fernrohr).

[1]) Vgl. im folgenden immer die Skizze Fig. 1.

kräftiges Induktorium betätigt werden konnte. Die Verbindung von Glas- und Stahlrohr, sowie einzelner Teile des Glasrohres unter sich geschah durch Messingflanschen F von 5 cm Durchmesser, die durch Gummiringe gedichtet und durch sechs Schrauben und Muttern zusammengehalten wurden. Befestigt waren die Flanschen an 4 cm langen Messingringen, in die das Glasrohr eingeschoben und luftdicht verkittet wurde. Ähnlich liessen sich seitliche Messinghähne anbringen (siehe Fig. 1). Es bestand zunächst die Absicht, zwischen Stahl- und Glasrohr ein Blatt Seidenpapier zu legen und dann die beiden Abteilungen für sich zu füllen, und zwar das Stahlrohr mit Wasserstoffknallgas ($2\,H_2 + O_2$), das Glasrohr mit Untersuchungsgemisch. Das zwischengefügte Seidenpapier beeinträchtigte jedoch die Messungen (siehe S. 646). Es wurde fortgelassen und nach dem Evakuieren (rotierende Ölpumpe) zunächst die gesamte etwa 5 m lange Apparatur vom Ende des Glasrohres her mit dem Untersuchungsgemisch gefüllt, welches danach einige Zeit das ganze Rohr durchströmte. Hierzu wurde der vorher vom Stahlrohr zur Pumpe führende Schlauch C von letzterer gelöst und mit einem ins Freie führenden Bleirohr verbunden. Derselbe Schlauch diente schliesslich zur Zufuhr von unverdünntem Wasserstoffknallgas, das jetzt zugleich mit dem vom anderen Ende immer noch eintretenden Untersuchungsgemisch an der Verbindungsstelle zwischen Stahl- und Glasrohr durch einen der seitlichen Hähne austrat. Wenn nach einigen Minuten alle Hähne schnell geschlossen wurden, so befand sich im Stahlrohr Wasserstoffknallgas, in der übrigen Apparatur das zu untersuchende Gemisch, und eine sogleich durch Funkenzündung im Knallgas erzeugte Detonationswelle konnte stetig auf das Untersuchungsgemisch übertragen werden. Einige Geschwindigkeitsmessungen an dem von der Knallgaszündstrecke in Luft erzeugten Druckstoss bestätigten (S. 645), dass sich so stets gleiche, zahlenmässig bestimmte Zündverhältnisse einhalten liessen, wie sie für Grenzuntersuchungen unentbehrlich sind und sonst nicht benutzt wurden.

3. Zeitmessung, Zerreissstrecken.

Ein ballistisches Galvanometer in der Pouilletschen Schaltung[1]) in Verbindung mit einer 2·2 bis 2·5 m langen Zerreissstrecke diente zur Geschwindigkeitsbestimmung. Eine das Detonationsrohr durchlaufende Welle zerreisst erst eine feine Strombrücke, die die Batterie kurz schliesst, danach eine zweite entferntere, die im Stromkreis selbst

[1]) Siehe Fig. 1.

liegt. Der inzwischen wirksame Stromstoss erzeugt einen seiner Wirkungszeit proportionalen Galvanometerausschlag und lässt so die Wellengeschwindigkeit berechnen. Der Strom wurde einer Akkumulatorenbatterie von 2 bis 10 Volt entnommen.

Vorrichtungen, wie sie etwa Dixon[1]) zur Herstellung von Zerreissstrecken verwenden konnte, wären, namentlich in Anbetracht des grösseren Rohrdurchmessers, kostspielig und nicht einmal bequem gewesen. Einige Versuche führten mich zu der folgenden, bewährten und einfachen Einrichtung. Einem 30 bis 40 cm langen Stück des Glasrohres wurden in der Mitte zwei gegenüberstehende, 1·5 cm lange und möglichst wandstarke Ansätze von 1·1 cm lichter Weite angeschmolzen. Ein Streifen feinster Aluminiumfolie[2]) konnte dann senkrecht zur Hauptrohrachse hindurchgezogen werden. Porzellanschälchen mit Woodschem Metall, in das Kupferblechstreifen tauchten, dienten zur Kontaktübermittelung und Abdichtung. Das ganze Rohrstück blieb durch oben beschriebene Flanschen dauernd fest mit der übrigen Apparatur verschraubt; letztere liess sich zur Anbringung des zweiten Schälchens leicht um die Rohrachse drehen. So konnte die sehr empfindliche Folie mit geringem Zeitaufwand straff und senkrecht eingesetzt werden. Die erste dieser „Brücken" und damit der Beginn der Zerreissstrecke lag 85 cm vom Ende der Knallgaszündstrecke, so dass die Messstrecke das erste unregelmässige Gebiet nicht umfasste. Diese Brücke diente als Kurzschluss; eine ebensolche 2·5 m weiter angebrachte unterbrach den Strom, wenn sie zerrissen wurde. Der Abstand einer eingesetzten Folie von einer nahegelegenen Marke des Holzsteges liess sich in mm ablesen; die Entfernung zweier Marken wurde einmal genau ermittelt. Ein Glimmermesskondensator (0·1 bis 1·1 MF) diente zur Eichung des Galvanometers; vor oder nach jedem Versuch mit der bei der Messung benutzten Spannung aufgeladen und durch das Galvanometer entladen, lieferte er Vergleichsausschläge, die eine genaue Spannungsmessung entbehrlich machten; eine hierzu bequeme Schaltung war ein für allemal hergerichtet. Bezeichnet E den auf 1 F reduzierten Eichungsausschlag, l die Länge der Zerreissstrecke in m, W den Gesamtwiderstand in Ohm und A den Galvanometerausschlag bei dem Versuch, so ist die Geschwindigkeit v in m/sec gegeben durch $v = \frac{E \cdot l}{A \cdot W}$. Alle Widerstände der Leitung wurden in Wheatstonescher Brücke mit Spiegelgalvano-

[1]) Phil. Trans. A. **184** (1893); vgl. auch die umständliche Vorrichtung bei Berthelot und Vieille, loc. cit. (1883).

[2]) Blattaluminium in Buchform von Kahlbaum.

meter aus- bzw. nachgemessen. Die elektrischen Instrumente befanden sich in einem dem Explosionsraum benachbarten Zimmer; Hin- und Rückleitung lagen überall nebeneinander. Ein ballistisches Galvanometer ist bisher nur in der Form des Kondensatorchronographen[1]) zu ähnlichen Messungen verwendet worden. Die Pouillet-Schaltung ist bequemer. Beide Schaltungen setzen vorzügliche Isolation voraus. Nach aussen standen alle Instrumente und Zuleitungen meiner elektrischen Messanordnung nur mit Porzellan und Glas in Berührung; Wachsdraht liess sich nicht verwenden und wurde durch Gummiaderlitze ersetzt. Nach einem Versuch darf das Galvanometer durch Aus- bzw. Einschalten der Stromquelle nicht beeinflusst werden; anderenfalls ist die Messung zu verwerfen. Der geringe Nullpunktsausschlag vor dem Versuch zog eine ganz unbedeutende Korrektion (unter 0·2 %) an den beobachteten Zahlen nach sich. Das ballistische Galvanometer befreit von unnötig langen Messstrecken[2]) und gibt bessere Geschwindigkeitszahlen als die in mancher Hinsicht bedeutsame photographische[3]) Methode.

4. Verlängertes Detonationsrohr.

Die Pouilletschaltung lässt sich freilich der Selbstinduktion halber auf sehr kurze Zeiten bzw. wenige Zentimeter lange Messstrecken nicht anwenden, doch erforderte die beabsichtigte Untersuchung von vornherein eine gewisse Rohrlänge. Es zeigte sich im Verlauf der Arbeit sogar notwendig, die beschriebene, etwa 5 m lange Apparatur noch zu verlängern, um die Konstanz der gemessenen Geschwindigkeiten in einer weiter entfernten Messstrecke zu prüfen. Zu diesem Zweck wurde Stahlrohr zu einem Halbkreis von $^1/_2$ m Durchmesser gebogen, dem Ende des Explosionsrohres angeschraubt, und dann Glasrohr wie vorher auf einem zweiten Holzsteg zurückgeführt. Das Glasrohr enthielt etwa 6·5 bis 9 m, vom Ende der Zündstrecke gerechnet, eine wie die erste eingerichtete Zerreissstrecke. Um beide Zerreissstrecken gleichzeitig ablesen zu können, stand für einige Messungen ein zweites Galvanometer zur Verfügung. Nach Dixon[4]) und Berthelot[5]) war

[1]) Radaković, Wiener Akad. **109**, IIa, 276 (1900). Eine zusammenstellende Beschreibung der zur Messung von Detonationsgeschwindigkeiten sonst benutzten Vorrichtungen findet sich bei R. Becker, Zeitschr. f. techn. Phys. III, 157 (1922).

[2]) Z. B. Dixon, loc. cit. (1893); Berthelot und Vieille, loc. cit. (1883).

[3]) Mallard und Le Chatelier, loc. cit. (1883); Le Chatelier, loc. cit. (1900); Dixon, Journ. Chem. Soc. (1896), S. 759 und loc. cit. (1903).

[4]) Phil. Trans. A **200**, 335 (1903); vgl. auch A **184** (1893).

[5]) Berthelot und Vieille, loc. cit.

eine Störung durch die immerhin mässig gekrümmte Stelle nicht zu befürchten und ist auch in eigens deshalb angestellten Messungen unter Einzug dieser Stelle in den Messbereich nicht festgestellt worden; letztere lag sonst stets ausserhalb der Messstrecke. Dagegen sei ausdrücklich betont, dass das in seinem ganzen Verlauf starre Rohr überall denselben Durchmesser besass und auch an den Verbindungsstellen keinerlei Verengung aufwies, womit einer nicht immer beachteten, bei der Untersuchung von Grenzgemischen jedoch unerlässlichen Forderung Rechnung getragen ist. Versuche, die die Apparatur nicht bis zum Ende der Messstrecke unversehrt lassen, sind bei verdünnten Gemischen stets unzuverlässig. Während die Zündstrecke durch einen Gummistopfen verschlossen blieb, wurde der Stopfen am Rohrende kurz vor der Zündung durch einen Wattebausch ersetzt[1]), um den letzten Rohrteil nicht unnötig zu gefährden. Bei Verwendung gut gefertigter Ansatzstücke widerstand das Glasrohr im allgemeinen; es empfiehlt sich jedoch nicht, die Ansätze an längeren Glasteilen anzubringen, da eine etwaige Zertrümmerung an den Schmelzteilen sich leicht auf ein grösseres Rohrstück ausdehnt. Teile des Glasrohres wurden später mit Vorteil durch Stahlrohr ersetzt.

III. Die Versuchsergebnisse.

1. Druckstoss der Knallgasdetonation.

Einige Geschwindigkeitsmessungen über den von der Knallgasdetonation $2H_2 + O_2$ ausgehenden Druckstoss in Luft seien zuerst wiedergegeben. Die Tabelle 1 gibt in der ersten Zeile die Lage der Messstrecke an, vom Ende der Zündstrecke ab gerechnet.

Tabelle 1.
Druckstossgeschwindigkeit der Detonation $2H_2 + O_2$ in Luft (1 Atm., 18° C.).

Messstrecken	80 bis 320 cm	652 bis 893 cm
Geschwindigkeiten m/sec	675	423
	680	432
	656	427
Mittel	670	427

[1]) Die Geschwindigkeitszahlen in der ersten Messstrecke ändern sich weder hierdurch, noch durch Anschrauben und Mitfüllen der Verlängerung. Eine zu weit in das Rohr reichende Diffusion war somit nicht vorhanden.

Die Zahlen geben die mittlere Geschwindigkeit des abfallenden Druckstosses in der betreffenden Messstrecke. Der mit wachsender Entfernung beobachtete Geschwindigkeitsabfall stimmt zahlenmässig sehr gut zu den Ergebnissen von Vieille[1]), der in gestrecktem 22 mm weiten Stahlrohr zahlreiche Messungen an anders erzeugten Druckstössen ausführte. Obwohl obige Zahlen an sich nicht ohne Interesse sind, sollen sie hier hauptsächlich die Eignung der verwendeten Zündung erweisen. Da ein Blatt Seidenpapier als Abgrenzung der Zündstrecke gegen das untersuchte Gas die Druckstossgeschwindigkeit in der nächst gelegenen Messstrecke herabdrücken kann und die glatte Übertragung zu gefährden schien, ohne bei Abwesenheit eines Gegenstromes die Diffusion ausreichend zu hindern, geschah die Füllung der Knallgaszündstrecke für die Druckstossmessungen bei gegenströmender Luft wie im vorigen Abschnitt beschrieben. Der Initialstoss zeigt sich hinreichend konstant. Die Abweichung der Werte untereinander rührt hauptsächlich von der bei den einzelnen Versuchen ungleichen Diffusionsbreite her, deren Einfluss verschwindet, wenn ein explosives Gemisch an die Stelle der Luft tritt. Die Druckstossgeschwindigkeit bleibt innerhalb der Zerreissstrecken weit genug unter den bei den eigentlichen Versuchen zu erwartenden Geschwindigkeiten. Bei zu starker Initiierung könnten in sehr schwachen Gemischen die zu beobachtenden Erscheinungen für die Geschwindigkeitsmessung hinter dem Zünddruckstoss zurücktreten. Andererseits setzt die benutzte Zündung voraus, dass die Initialdetonation $2H_2 + O_2$ Druck-, Temperatursprünge und Bewegungen mit sich führe, die bei gleichen Anfangsbedingungen jedenfalls nicht kleiner sind, als die einer quasistationären Detonation in einem derselben eben noch fähigen Gasgemisch[2]). Die bisherige Vorstellung der Detonationsgrenze blieb so ungeklärt, dass sich hierzu allgemein nichts sagen liess; wollte man die „Grenzgemische" le Chateliers[3]) wirklich für solche ansehen, so hätte man einige entgegengesetzte Fälle vor sich. Auf Grund der eigenen Messungen lässt sich diese Frage zufriedenstellend beantworten[4]). Die Frage nach der Wirkung sehr starker Initiierung wird später[4]) auch besprochen.

[1]) Vieille, Mem. poud. salp. X, 177 ff. (1899); sonstige Druckstossmessungen (ebene Wellen): Vieille, Compt. rend. **126**, 31; **127**, 41 (1898); **129**, 1228 (1899); le Chatelier, Compt. rend. **131**, 30 (1900); Dixon, loc. cit. (1903); Dautriche, Compt. rend. **144**, (1907); Becker, loc. cit. (1922).

[2]) Ohne Änderung der Versuchsanordnung liesse sich ein wesentlich stärkerer Zündstoss durch Verwendung des Gemisches $2C_2H_2 + 3O_2$ erhalten.

[3]) Vgl. oben S. 639 und S. 653, Anm. 5.

[4]) Vgl. S. 638, Anm. 1.

2. Grenzverhältnisse Wasserstoff-Luft.

Für die zuerst untersuchten trockenen Wasserstoffluftgemische war von vornherein sicher, dass die Zündung ausreichte[1]). Folgende Tabellen geben die in verschiedenem Abstand von der Zündstrecke

Tabelle 2.
Trockene Wasserstoffluftmischungen (1 Atm., 18° C.).

a) Geschwindigkeit in der ersten Messstrecke (80 bis 330 cm)		b) Geschwindigkeit in der zweiten Messstrecke (652 bis 886) cm	
% H_2	Geschwindigkeit m/sec	% H_2	Geschwindigkeit m/sec
10·7	824	10·0	470
14·9	963, 978	15·3	905
16·3	995	16·6	950
16·5	995	17·6	1003
17·6	1047	18·0	1050
18·3	1207	18·5	1300
18·8	1468, 1482	18·8	1483
18·9	1497		
19·6	1620		

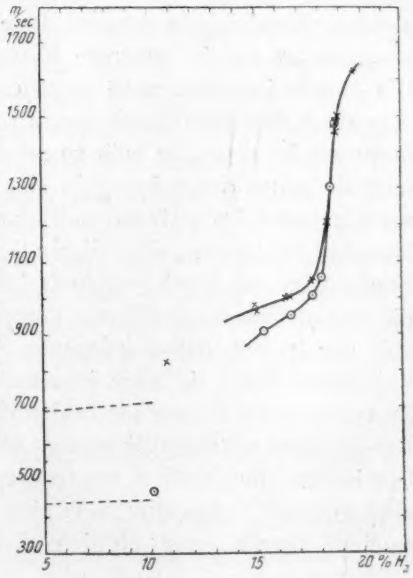


Fig. 2.

× —— Beobachtungen in der näheren Messstrecke.

⊙ —— Beobachtungen in der entfernteren Messstrecke.

– – – – Zünddruckstoss in der näheren, bzw. entfernteren Messstrecke, berechnet[2]) nach den Messungen in Luft unter Berücksichtigung der Dichteänderung, falls derselbe ohne chemischen Umsatz das betreffende Gasgemisch durchlaufen würde.

gemessenen Geschwindigkeiten an. Zunächst stand nur die kürzere Apparatur zur Verfügung. In ihr bemerkt man, von den schwächsten

[1]) Sie ist auch für die untersuchten *CO*-Gemische erfüllt, siehe S. 638, Anm. 1.

[2]) Siehe S. 638, Anmerkung 1.

Gemischen ausgehend, bei 10% H_2-Gehalt eine sehr schwache, für das Auge momentane etwa 3 m weit reichende Lichterscheinung. Zugleich ist die gemessene Geschwindigkeit, verglichen mit der des blossen Druckstosses in Luft, um einen Betrag gewachsen, der sich aus der Dichteänderung des Ausbreitungsmediums allein nicht mehr erklären lässt[1]). Bei 15% ist die Lichterscheinung heller, die Flamme geht nicht mehr aus. Die Geschwindigkeit steigt von 15 bis 17% nur langsam. Von etwa 18% ab beobachtet man eine sehr helle Flamme, verbunden mit einem ganz überraschend steilen Geschwindigkeitsanstieg. Hier glaubte ich den Übergang zur normalen Detonation suchen zu sollen. Als normale Detonation soll jeder stabile quasistationäre Detonationsvorgang mit ebener Wellenfront bezeichnet werden; ihr Kriterium ist die konstante Ausbreitungsgeschwindigkeit auf beliebig lange Strecken. Freilich würde die ausgesprochene Vermutung zu ganz anderen Verhältnissen an der Detonationsgrenze führen, als man auf Grund der früheren Einzelzahlen annahm. Die Frage der Geschwindigkeitskonstanz auf grössere Strecken liess sich nur in einer längeren Apparatur verfolgen; im zweiten Abschnitt ist deren Herrichtung beschrieben worden. In einem 10%-Gemisch hört die Lichterscheinung bereits mehrere Meter vor der zweiten Messstrecke auf. Die Geschwindigkeit zeigt trotzdem einen etwas grösseren Zuwachs gegenüber dem Zünddruckstoss in Luft, als die Dichteabnahme erwarten lässt; sie ist aber nur halb so gross als in der näheren Zerreissstrecke, und die ganze Erscheinung in einem 10%-Gemisch wird für einen in seinem ersten Teile etwas modifizierten Zünddruckstoss anzusehen sein. Man beachte hierzu, dass dieses Gemisch in dem benutzten Rohr gegen Funkenzündung bereits explosiv ist[2]). Bei 15% durcheilt die Flamme die ganze Rohrlänge (10 m); dementsprechend wird die Geschwindigkeit der in der näher gelegenen Messstrecke beobachteten vergleichbar; doch bleibt sie auch in einem 18%igen Gemisch in der zweiten Zerreissstrecke kleiner als in der ersten[3]). Bei 18·5% dagegen scheint bereits Geschwindigkeitskonstanz vorzuliegen, ebenso in allen stärkeren Gemischen. Bei 1100 m/sec Geschwindigkeit liegt nach diesem Befund eine normale Detonation noch nicht vor, obwohl die Erscheinung einer solchen bereits sehr ähnlich sieht. Dagegen handelt es sich bei

[1]) Siehe S. 647, Anm. 2.

[2]) Bunte und Eitner, loc. cit., geben die Grenze der Explosionsfähigkeit gegen Funkenzündung im 19 mm Rohr zu 9·5% an. Sie kann mit wachsendem Rohrdurchmesser nur sinken. Vgl. auch Mallard und Le Chatelier, loc. cit., S. 323.

[3]) Vgl. im folgenden die graphische Darstellung Fig. 2.

1280 m/sec um eine stabile normale Detonation. Es hat sich damit in der Tat ergeben, dass zwar nicht im Beginn, doch im Verlauf des steilen Anstiegs das Gebiet normaler Detonation beginnt. Dem zu stabiler quasistationärer Fortleitung der Detonation eben noch fähigen Gemisch kommt ein Wasserstoffgehalt zwischen 18 und 19% und eine Geschwindigkeit um 1250 m/sec zu.

3. Regelmässigkeit der Grenzverhältnisse; Erklärung anders lautender Literaturangaben.

Wenn die Geschwindigkeit an der Grenze so stark von der Zusammensetzung der Gemische abhängt, so kann natürlich der Eindruck unregelmässiger Geschwindigkeit hervorgerufen werden, wenn nicht jedes Gemisch vor dem Versuch sorgfältig analysiert wird; das aber hatte man bei dem anderen Ziel früherer Untersuchungen nicht nötig. Dass in anderen Fällen ein mit grosser Geschwindigkeit normal detonierendes Gemisch nach Zufügen eines weiteren Moles verdünnenden Gases sich plötzlich überhaupt keiner detonationsartigen Umsetzung mehr fähig zeigte, erklärt sich ebenso; zwischen beiden Gemischen lag dann ein schmales Gebiet steilen Geschwindigkeitsabfalls, und die beachtenswerten Erscheinungen unterhalb desselben kommen in einer 100 m langen Apparatur engen Querschnitts im allgemeinen nicht mehr zur Messung. Selbstverständlich erschwerte diese Abhängigkeit auch die vorliegende Untersuchung; durch Benutzung derselben Instrumente, Zuleitungen usw. für zu vergleichende Messungen in beiden Messstrecken konnte die relative Genauigkeit erhöht werden; mit Sicherheit liegen wohldefinierte Verhältnisse vor. Später[1]) wird unter Zuhilfenahme der mathematischen Theorie eine Erklärung der Beobachtungen gegeben werden, die von den eben besprochenen Daten ihren Ausgang nahm; theoretische Erörterungen sind vorerst gänzlich vermieden.

4. Kohlenoxydluftgemische; Detonation unter der Grenze; instabile Detonation.

Das Verhalten der Wasserstoffluftgemische könnte ganz spezieller Natur sein. Die weit weniger brisanten Kohlenoxydluftgemische, die schon aus praktischen Gründen an zweiter Stelle untersucht wurden, lieferten rein äusserlich auch ganz andere Ergebnisse. Nach Berthelot[2])

[1]) Vgl. S. 638, Anm. 1.

[2]) Berthelot und Vieille, loc. cit.; vgl. Abschnitt I dieser Arbeit.

geben trockene Kohlenoxydluftgemische im unzulässig engen 5 mm Rohr keine Detonation. Doch ist ein trockenes *CO*-Gemisch weit weniger explosiv, als ein feuchtes, und Dixon fand die Detonationsgeschwindigkeit hier stark vom Feuchtigkeitsgehalt abhängig. Da nun Dixon stärker verdünnte *CO*-Gemische nicht untersuchte, liess sich von vornherein nicht sagen, ob überhaupt normal detonierbare Kohlenoxydluftgemische existierten. Um möglichst günstige Bedingungen zu haben, wurden die Gemische bei 18° C. mit Wasserdampf gesättigt[1]) zur Untersuchung gebracht, zunächst wieder in der kurzen Apparatur. Tabelle 3a gibt das Ergebnis dieser Messungen. Im 11·8%igen Ge-

Tabelle 3a.
Feuchte *CO*-Luftgemische bei Atmosphärendruck und 18° C.; Messstrecke 80 bis 320 cm.

% *CO*	% O_2	% H_2O	Geschwindigkeit m/sec
11·8	17·9		714
18·2	16·6	2.0	845
27·0	14·7	=	935
37·1	12·7	gesättigt bei	1016
44·0	11·2	18° C.	1017
53·7	9·2		973

misch erstreckt sich die Lichterscheinung nur $1^1/_2$ m weit. Dieses Gemisch ist gegen Funkenzündung im 19 mm Rohr noch nicht explosiv [Grenze 16·5%[2])]. Auch bei 18·2% *CO* erlischt die Flamme nach einigen Metern. Übrigens ist anzunehmen, dass dank der Nachströmungsgeschwindigkeit hinter der Welle die leuchtenden Gase über den Ort des Erlöschens der Flamme hinausgelangen; Teile des beim Zünden das Ende des Explosionsrohres abschliessenden Wattepfropfens fanden sich zuweilen nach dem Versuch bis 2 m weit in das Rohr zurückgezogen und bezeugten so das Vorhandensein heftiger Gasbewegungen nach Durchgang der Detonation. Die graphische Darstellung (Fig. 3) zeigt ein schwach verlaufendes Geschwindigkeitsmaximum

[1]) Das Glasrohr überzog sich bei so feuchten Gemischen während der Füllung innen mit einer Wasserhaut, die nach dem Zerreissen der Folien genügend Leitwert besass, um die Messungen unbrauchbar zu machen; wurde das Rohr evakuiert, so kehrte das Galvanometer fast augenblicklich zur alten Ruhelage zurück. Das Glasrohr wurde darauf in der Nähe der Folien durch nebengelegte Glühbirnen, mit einem Leinentuch bedeckt, vor dem Versuch angewärmt und damit die Störung völlig beseitigt. Das Galvanometer zeigte nunmehr vor und nach dem Versuch die gleiche Ruhelage.

[2]) Bunte und Eitner, loc. cit.

etwa bei 40% *CO*, während das stöchiometrische Gemisch bei 28·7% liegt. Der niedrigste Entflammungspunkt kommt dagegen nach Falk[1]) gerade einem etwa 40%igen *CO*-Luftgemisch zu.

Selbst die günstigsten, eine helle Flamme gebenden Gemische zeigten in der entfernteren Messtrecke einen Geschwindigkeitsabfall.

Tabelle 3b.

Feuchte Kohlenoxydluftgemische, Messstrecke 652 bis 893 cm.

% *CO*	% O_2	% H_2O	Geschwindigkeit m/sec
37·1	12·7	2·0	955
44·0	11·2	2·0	958

Kohlenoxydluftgemische sind danach bei gewöhnlichem Druck einer normalen Detonation nicht fähig; wohl kann eine von der Initierung abhängige, abfallende detonationsähnliche Erscheinung in ihnen erzeugt werden, der das Gemisch mit niedrigstem Entflammungspunkt am günstigsten ist. Dementsprechend blieb bei allen *CO*-Luftversuchen die Apparatur unversehrt. Die an Hand der Wasserstoffluftgemische von mir beabsichtigte theoretische Auffassung fand sich durch dieses Ergebnis bestätigt und ergänzt. Das Verhalten von Methanluftmischungen, oder etwa solcher Gemische, die *CO*, CH_4 und Luft gleichzeitig enthalten, liess sich nunmehr soweit übersehen[2]), dass eine nähere Untersuchung dieser praktisch bedeutsamen Fälle nicht mehr lohnend schien.

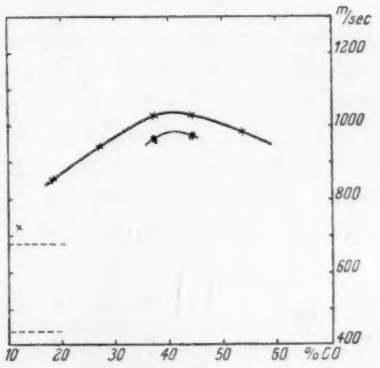


Fig. 3.
Kohlenoxydluftgemische (2% H_2O-Gehalt).

5. Grenzverhältnisse Kohlenoxyd-Sauerstoff.

Eine bessere, notwendige Ergänzung des gewonnenen Materials versprach die Untersuchung von Kohlenoxydsauerstoffgemischen. Sie sind von Wasserstoffluft recht verschieden, und die kräftigsten sind

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. (1907).

[2]) Vgl. S. 638, Anm. 1.

gewiss normal detonierbar. Die Gase wurden bei 18° C. mit Wasser gesättigt untersucht; die Ergebnisse der Messungen seien sogleich mitgeteilt.

Tabelle 4.

Kohlenoxydsauerstoffgemische mit 2% H_2O, bei 1 Atm. und 18° C.

a) Messstrecke 85 bis 325 cm		b) Messstrecke 605 bis 840 cm	
% CO[1])	Geschwindigkeit m/sec	% CO	Geschwindigkeit m/sec
12·2	685	23·2	473
22·1	850	35·8	970
29·4	1000	37·7	1035
32·1	1030, 1020	38·8	1250
34·7	1026	39·0	1281
37·7	1080		
38·1	1145		
39·2	1347, 1335		
50·7	1610		
65·6	1740		

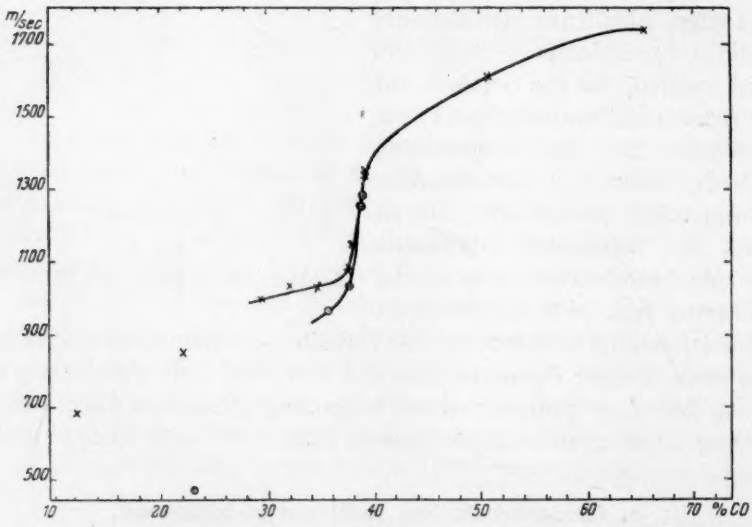


Fig. 4.

Kohlenoxydsauerstoffgemische (2% H_2O-Gehalt). Bezeichnungen siehe Fig. 2.

Selbst in einem 23%igem Kohlenoxydsauerstoffgemisch erlischt noch die Flamme, ehe sie 6 m zurückgelegt hat. Die Geschwindigkeits-

[1]) Bezogen auf das feuchte Gemisch.

werte sind zuerst niedriger, als in den entsprechenden CO-Luftgemischen[1]). Die Geschwindigkeitskurve[2]) zeigt jedoch entgegengesetzte Krümmung und beginnt bei 37% CO sehr steil anzusteigen, etwa halb so steil, als die Kurve der Wasserstoffluftgemische bei 18% H_2. Wie bei jenen wird das Gebiet normaler Detonation im Verlaufe des steilen Anstiegs erreicht. Bei 1250 m/sec Geschwindigkeit handelt es sich offenbar um normale Detonation, während bei 1100 m/sec Geschwindigkeitskonstanz noch nicht anzunehmen ist. Das bei 2% Wassergehalt normaler Detonation eben noch fähige CO-Sauerstoffgemisch liegt zwischen 38 und 39% CO, es kommt ihm eine Geschwindigkeit um 1180 m/sec zu. Die Stellung der Theorie zu diesen Ergebnissen wird hier noch[3]) nicht behandelt.

6. Anschluss an Dixon, Einfluss des Rohrquerschnitts.

Zwei Messungen bei hohem CO-Gehalt zeigen den Verlauf der Kurve oberhalb des steilen Anstiegs und geben Anschluss an Versuche Dixons. Bei den Wasserstoffluftgemischen wurde auf ähnliche Messungen, deren Ausfall nicht zweifelhaft sein konnte, mit Rücksicht auf die Inanspruchnahme der Apparatur verzichtet. Dagegen sollten die folgenden Versuche die Übereinstimmung meiner Messungen, deren Fehler ich zu höchstens 2% annehme, mit denjenigen Dixons nachprüfen.

Tabelle 5.

Gemisch	Gemessene Geschwindigkeit m/sec, 21 mm Rohr	Gemessene Geschwindigkeit (Mittel) Dixon 13 mm Rohr
$2H_2+O_2+5O_2$	1710	1707
$2H_2+O_2+5N_2$	1840	1815

Interpoliert man im Fall der Kohlenoxydsauerstoffgemische die Zahlen Dixons[4]), so erhält man für das letzte von mir gemessene Gemisch 1692 m/sec[5]). Diese Zahl ist bei 9 mm Rohrquerschnitt er-

---

[1]) Siehe S. 647, Anm. 2.

[2]) Siehe Fig. 4.

[3]) Vgl. S. 654, Anm. 1.

[4]) Phil. Trans. A. **184**, Plate 1.

[5]) Le Chatelier, Compt. rend. **130**, 1755 (1900) beansprucht nicht die Genauigkeit Dixons; er fand für dieses Gemisch 1900 m/sec und hielt es für ein „Grenzgemisch.

halten. Sicher ist nach Tabelle 5, dass oberhalb 13 mm ein Einfluss des Rohrdurchmessers selbst in der Nähe der Detonationsgrenze nicht gross ist. Die Zusammensetzung der Grenzgemische und die Geschwindigkeit an der Grenze werden sich bei Erweiterung des Rohres in den untersuchten Fällen nicht wesentlich ändern, solange man eine ebene Wellenfront wird annehmen dürfen.

Die beschriebenen Versuche sind im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt worden; für Anregung und Interesse danke ich hier meinem hochverehrten Lehrer Prof. W. Nernst; ferner Herrn Dr. P. Günther. Die Auswertung der Messungen bleibt einer demnächst folgenden Veröffentlichung in dieser Zeitschrift vorbehalten [1]).

Zusammenfassung.

Die Verhältnisse in der Umgebung der Detonationsgrenze explosiver Gasgemische werden zum ersten Male eingehend untersucht. Das verwendete Detonationsrohr ist ausgezeichnet durch mehr als gewöhnlichen Durchmesser (21 mm) und eine stetig übertragbare, zahlenmässig definierte Initiatzündwelle. Ein ballistisches Galvanometer in Pouilletschaltung ersetzte vorteilhaft eine der bisher zur Messung von Detonationsgeschwindigkeiten angewandten Vorrichtungen.

Für Wasserstoffluft-, Kohlenoxydluft- und Kohlenoxydsauerstoffgemische wird die Detonationsgrenze und ihre Umgebung durch ausführliche Zahlenangaben festgelegt. Es ergeben sich durchaus regelmässige Grenzverhältnisse; anders lautende Literaturangaben werden erklärt.

Die Fähigkeit, eine eingeleitete Detonationswelle mit konstanter Geschwindigkeit fortzuleiten, hört bei einem Gemisch von bestimmter Zusammensetzung und Geschwindigkeit auf. Nahe oberhalb der Grenze gehören zu zwei an Explosivgasgehalt eng benachbarten Gemischen sehr verschiedene Geschwindigkeiten, deren jede eine das betreffende Gemisch kennzeichnende Konstante darstellt. Unterhalb der Detonationsgrenze liegen in den untersuchten Fällen noch recht explosive Gemische.

Nachgewiesen wurde, dass unterhalb dieser Grenze bei ausreichender Initiierung detonationsartige Erscheinungen auftreten, auch in solchen explosiven Gemischen, die bei keinem Mischungsverhältnis

[1]) Vgl. S. 638 Anm. 1.

normal[1]) detonationsfähig sind. Letzteres ist nach meinen Messungen der Fall bei (feuchten) Kohlenoxydluftgemischen von Atmosphärendruck, und zwar erweist sich das Gemisch mit niedrigstem Entflammungspunkt der unter Geschwindigkeitsabfall fortschreitenden[2]), von Zusammensetzung und Initiierung abhängigen detonationsartigen Erscheinung am günstigsten.

Die Geschwindigkeit des Luftdruckstosses der Detonation $2\,H_2 + O_2$ wird angegeben. Der beobachtete Geschwindigkeitsabfall stimmt zahlenmässig zu den an anders erzeugten Verdichtungsstössen ausgeführten Messungen Vieilles.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse folgt später.

---

[1]) D. h. stabil, quasistationär, mit konstanter Geschwindigkeit auf beliebig weite Strecken. Vgl. oben S. 638.

[2]) Bis zum Verlöschen unter Fortsendung einer Druckwelle, oder bis zum Übergang zu nicht mehr detonationsartiger Flammenausbreitung.

Zur Theorie der osmotischen Drucke, der Membranpotentiale und der Ausflockung von Kolloiden.

Untersuchungen über kolloides Chromihydroxyd.

Von

Niels Bjerrum.

(Aus dem chem. Labor. der tierärztlich. u. landwirtschaftlich. Hochschule in Kopenhagen.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 4. 24.)

1. Einleitung.

In einer früheren Untersuchung[1]) wurde nachgewiesen, dass basische Chromiverbindungen in zwei scharf getrennte Klassen geteilt werden können, die wegen ihrer verschiedenen Reaktionsfähigkeit gegenüber Säuren als offenbar, bzw. als latent basische Verbindungen bezeichnet wurden.

Charakteristisch für die offenbar basischen Verbindungen ist es, dass das Gleichgewicht bei ihrer Bildung aus normalem Chromisalz momentan erfolgt. In jeder wässerigen Lösung entsteht durch Hydrolyse ein wenig von dem offenbar basischen Monohydroxo-Ion $Cr(H_2O)_5OH^{++}$. Durch Zusatz von Lauge wird die Menge von diesem Ion vergrössert und weiter entstehen messbare Mengen von einem offenbar basischen Dihydroxo-Ion $Cr(H_2O)_4(OH)_2^{+}$. Wird mehr als ein Äquivalent Base pro Molekül Chromichlorid zugefügt, fällt endlich einen Niederschlag von einem offenbar basischen Chromi-

---

[1]) Studier over basiske Kromiforbindelser, Kopenhagen, 1908. Teilweise veröffentlicht in Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 724 (1910).

hydroxyd $Cr(H_2O)_3(OH)_3$ aus. Die Hydrolysenkonstanten, bzw. Löslichkeitsprodukte, welche die Gleichgewichte zwischen dem Chromichlorid und diesen offenbar basischen, nicht polymeren Hydrolysenprodukten regeln, wurden bei 0° und 17° bestimmt.

Im Gegensatz zu diesen offenbar basischen Chromiverbindungen zeichnen sich die latent basischen Hydrolysenprodukte dadurch aus, nur langsam mit Säuren normale Hexaquochromisalze zurückzubilden. In den normalen Hexaquochromisalzlösungen — besonders nach Zusatz von Basen — werden langsam solche latent basische Verbindungen gebildet. Mit steigender Temperatur und Basenzusatz vergrössert sich die Geschwindigkeit, mit welcher sie gebildet werden; aber selbst bei 100° wird das Gleichgewicht oft erst nach Tagen oder Monaten erreicht.

Die bei 75° und 100° gebildeten Mengen von latent basischen Verbindungen wurden in Lösungen von 0·002 bis 0·1 mol. $CrCl_3$ mit 0 bis 2 Mol $NaOH$ pro Cr studiert.

Nimmt man für die latent basischen Verbindungen Formeln an mit ein, bzw. zwei latenten Hydroxylgruppen pro Chromatom, und mit p, bzw. q Chromatomen im Molekül,

$$(CrOH^{++})_p \quad \text{und} \quad (Cr(OH)_2^{+})_q,$$

so liess sich aus den im Gleichgewichtszustand gebildeten Mengen schliessen, dass p gleich 2 und q gleich 6 sein musste. Daraus wurde geschlossen, dass das Molekulargewicht der latent basischen, in Gegensatz zu demjenigen der offenbar basischen Verbindungen mit steigender Basizität stark ansteigt.

Das kolloide Chromihydroxyd schliesst sich dieser Regel gut an, wenn man es als eine Verbindung auffasst, in welcher drei oder nahezu drei Hydroxyle pro Chromatom latent gebunden sind, und deren Molekulargewicht in Übereinstimmung damit sehr hoch ist.

In Fortsetzung dieser früheren Arbeiten über basische Chromiverbindungen wurden nun Untersuchungen über kolloide Chromihydroxyde aufgenommen.

Untersuchungen über kolloide Chromihydroxyde schienen von kolloidchemischem Gesichtspunkt vielversprechend. Da komplexe Chromiverbindungen in Vergleich mit Aluminium- oder Eisenkomplexen gewöhnlich recht langsam reagieren, so dürfte man erwarten, dass ein kolloides Chromihydroxyd, wenn erst gebildet, von der Zeit unabhängigere Eigenschaften zeigen würde als entsprechende Aluminium- oder Eisenverbindungen. Namentlich wenn man den Säuregrad so

gross hält, dass grössere Mengen von offenbar basischen Verbindungen nicht vorhanden sind, konnte man äusserst langsame Bildung und Umwandlung der latent basischen Verbindungen erwarten, also ein ziemlich unveränderliches kolloides Chromihydroxyd. Es bedeutet natürlich eine grosse Vereinfachung, wenn ein zeitlich ganz konstantes Kolloid zur Untersuchung vorliegt.

Es hat sich im Laufe der Untersuchung wirklich gezeigt, dass ein kolloides Chromihydroxyd in schwacher saurer Lösung jahrelang aufbewahrt werden kann, ohne wesentlich seine Eigenschaften zu ändern.

Auch von ionentheoretischem Gesichtspunkt haben Untersuchungen über das kolloide Chromihydroxyd bedeutendes Interesse. Schon vor langer Zeit hat Duclaux[1]) in seinen Untersuchungen über Ferrihydroxydsole diese als hochwertige Elektrolyte bezeichnet. In den untersuchten Chromihydroxydlösungen ist die Anwesenheit von grossen Kolloid-Ionen, bestehend von etwa 1000 Chromatome und mit etwa 240 positiven Ladungen, nachgewiesen. Das Kolloid ist sicher als ein hochmolekularer, hochwertiger starker Elektrolyt zu betrachten, und bei seinem Studium kann man hoffen, neue Anwendungsgebiete für die moderne Auffassung der starken Elektrolyte zu finden.

Die im folgenden referierten Untersuchungen sind schon in den Jahren 1918—1920 ausgeführt. Seitdem sind die wichtigen Arbeiten von Jacques Loeb[2]) über osmotische Drucke, Membranpotentiale und andere Eigenschaften von Proteinen erschienen. In diesen interessanten Arbeiten sind Resultate gewonnen, die in vielen Beziehungen den bei der Untersuchung von kolloidem Chromihydroxyd erhaltenen ähneln. In mehreren Beziehungen weicht doch das Verhalten des Chromihydroxyds von demjenigen der Proteine ab. Auch die Weise, in welcher die Versuche angestellt und theoretisch behandelt worden sind, ist verschieden.

Ursprünglich war beabsichtigt, die Chromihydroxyduntersuchung weiterzuführen. Beschäftigung mit anderen Arbeiten hat aber diese Fortsetzung verhindert und wird sie auch in der nächsten Zeit verhindern. Da die Untersuchung indessen schon zu Resultaten von einem gewissen Interesse geführt hat, soll sie hier in ihrer vorliegenden Form veröffentlicht werden.

---

[1]) Journ. chim. phys. **5**, 29; **7**, 405 (1907).

[2]) Vgl. besonders Jacques Loeb, Proteins and the theory of colloidal behavior, New York 1922; Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 1930 (1922); Journ. Gen. Physiol. **6**, 307 (1924); J. Loeb und M. Kubitz, Journ. Gen. Physiol. **5**, 665, 693 (1923).

2. Darstellung des Kolloids.

Aus blauviolettem Chrominitrat[1]) und Natriumhydroxyd wurden 2800 ccm einer Lösung 0·1 mol. $Cr(NO_3)_3$, 0·2 mol. $NaOH$ dargestellt (mol. = molar, d. h. Mol pro Liter). Die Lösung war zuerst unklar, wurde aber beim Erhitzen schnell klar. In dieser Lösung wurde das Kolloid durch 4tägiges Kochen gebildet.

Diese Lösung wurde in dem von S. P. L. Sørensen in seinen Proteinstudien[2]) beschriebenen Dialyseapparat durch eine Kollodiummembran filtriert. Bei der Herstellung der Membran nach Sørensen wurden drei Hauptaufgüsse, ein letzter Aufguss zur Verstärkung des oberen Randes und nachher Trocknen in 20 Minuten bei 18° angewandt.

Von dieser Membran *A* wurde bei der Filtration sehr wenig Chrom zurückgehalten. Die zuerst durchgelaufene Flüssigkeit enthielt nur 3% weniger, und die letzten 150 ccm, die in der Membran zurückblieben, enthielten nur 5% mehr Chrom als die Ausgangslösung. Vom ganzen Filtrat war somit nur 0·25% Chrom weggenommen.

Von diesem Filtrat wurden 1000 ccm durch eine dichtere, 75 Minuten lang bei 18° getrocknete Membran *B* filtriert. Zur Charakterisierung der angewandten Membran wurden folgende Permeabilitäten bestimmt:

	Membran *A*	Membran *B*
Permeabilität für Wasser	0·012	0·0024
„ „ Salzsäure		3%
„ „ Salpetersäure		2%
„ „ Chrominitrat		1%
„ „ Zitronensäure		0·6%
„ „ Methylorange		0·07%

Für Wasser bedeuten die Zahlen durchgepresstes Wasser in Gramm pro Quadratzentimeter Oberfläche, Zentimeter Wasserdruck und Stunde. Für die anderen Körper geben die Zahlen die Prozentmenge des anwesenden Stoffes an, die pro Minute aus der Membran in Wasser dialysiert, wenn innen und aussen der gleiche Druck gehalten wird und sowohl innen wie aussen durch einen Luftstrom gerührt wird.

[1]) Eisenfreies Chrominitrat lässt sich leicht aus Chromsäure darstellen durch Reduktion mit Wasserstoffperoxyd in salpetersaurer Lösung, Eindampfen zu Kristallisation und Umkristallisation aus Wasser.

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **103**, 15 (1918).

Bei den Versuchen wurden 75 ccm eingefüllt und die wirksame Oberfläche war etwa 140 qcm.

Durch die Filtration wurden aus den 1000 ccm mit etwa 0·1 mol. *Cr* 80 ccm mit etwa 0·36 mol. *Cr* gewonnen.

Durch die erste Filtration wurde eine geringe Menge (0·25%) sehr hochmolekularen Hydroxyds entfernt, durch die zweite wurde das restierende Kolloid im Verhältnis 8 zu 100 konzentriert.

Die gewonnenen 80 ccm wurden weiter durch Dialyse gegen 0·01 mol. HNO_3 in demselben Apparat gereinigt. Jeden Tag wurde die Aussenflüssigkeit — etwa 1 Liter — gewechselt. Dabei stellten sich während der Nacht die folgenden osmotischen Drucke ein:

Osmotischer Druck in Zentimeter Wasser.

11. 10.	12. 10.	13. 10.	14. 10.	15. 10.	16. 10.	17. 10.	18. 10.	19. 10.	21. 10.
41[1]	40·7[2]	31·5	29·0	25·0	22·8	21·7	21·0	20·0	18·6

Sie wurden dadurch gemessen, dass ein Glasrohr auf den Dialyseapparat gesetzt wurde. Nach 5 Tagen konnte die Farbe des Chroms in der Aussenlösung nicht mehr beobachtet werden. Nach 10tägiger Dialyse waren 25% von dem anwesenden Chrom entfernt. Mit diesem durch 10tägige Dialyse gereinigten Chromihydroxydsol wurden alle folgenden Messungen ausgeführt. Diese Lösung enthielt 22% des in der ursprünglichen Lösung vorhandenen Chroms.

3. Messungen von osmotischen Drucken und Membranpotentialen.

Der Dialyseapparat (Membran *B*) mit dem gereinigten Chromihydroxydsol wurde in einem Thermostaten bei 18° angebracht und mit Einrichtungen zu osmotischen und elektrometrischen Messungen versehen, wie in Fig. 1 schematisch angegeben.

A ist der Sørensensche Dialyseapparat, *B* ist der Kollodiumsack, *C* ist die Anordnung zur Messung der osmotischen Drucke, *D* diejenige zur Auswechselung der Aussenflüssigkeit. Hg_i und Hg_a sind zwei Kalomelelektroden mit 3·5 mol. *KCl*-Lösung, die durch Schwanzhähne *E* und *F* in Verbindung mit der Innen- bzw. Aussenlösung stehen. Die Berührung der 3·5 mol. *KCl*-Lösung mit den anderen Lösungen fand in den Schwanzhähnen statt. Mittels Ausspülung durch den Schwanz war es leicht, die Berührungsfläche zu erneuern. Es wurde mit offenen

[1] In den ersten Stunden wurden Drucke über 100 cm beobachtet.
[2] In den ersten Stunden wurden Drucke über 68 cm beobachtet.

Hähnen gemessen. Durch passende Neigung der Hähne wurde dafür gesorgt, dass beim Öffnen der Hähne Konvektionsströme nicht entstehen konnten. Die Kalomelelektroden waren mit Flüssigkeit ganz gefüllt, um

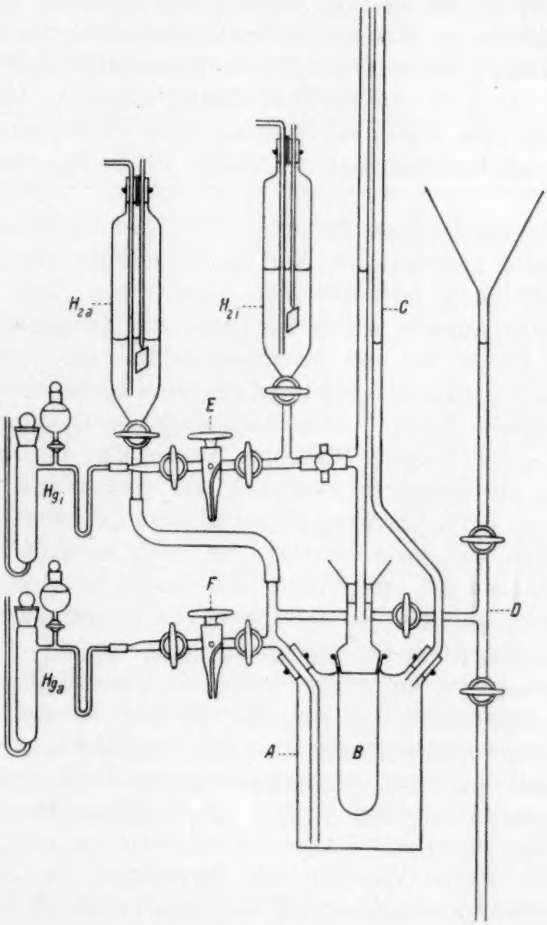


Fig. 1.

Flüssigkeitsverschiebungen in den Röhren zu verhindern. Sie waren mit kleinen Behältern mit 3·5 mol. *KCl*-Lösung zum Ausspülen versehen und tauchten in das Wasser des Thermostaten. Das Membranpotential zwischen Innen- und Aussenlösung wurde gleich dem Potentialunterschied zwischen diesen Elektroden gesetzt.

H_{2i} und H_{2a} sind Behälter, gefüllt mit Innen- bzw. Aussenlösung und in Verbindung mit diesen Lösungen. Sie waren mit Platinelektroden und Zuleitungs- und Ableitungsröhren für Wasserstoff versehen und dienten zur Messung der Wasserstoffionenaktivitäten der Lösungen. H_{2i} hatte weiter die wichtige Aufgabe, als Reservoir für die Innenlösung zu dienen, so dass man davon Proben abnehmen konnte, ohne dass diese Lösung in bezug auf Chrom verdünnter wurde. Man sorgte für gute Mischung der ganzen Innenlösung, indem die Innenflüssigkeit häufig mittels eines durch das Manometerrohr gesteckten dünnen Glasrohres aus dem Kollodiumsack aufgesaugt und in H_{2i} wieder eingefüllt wurde.

Die hier beschriebene endgültige Form des Apparates wurde erst nach und nach ausgearbeitet. Nur die letzte Hälfte der Versuche sind mit dem vollständig ausgearbeiteten Apparat ausgeführt.

In diesem Apparat wurde im Laufe von anderthalb Jahren der osmotische Druck und das Membranpotential eines und desselben Chromihydroxydpräparats bei wechselnder Chromkonzentration und Aussenflüssigkeit verfolgt. Tabelle 1 enthält die Resultate.

In der ersten Kolumne steht das Datum der Beobachtung. In der zweiten die Zusammensetzung der angewandten Aussenflüssigkeit. Beim Übergang zu neuen Lösungen wurde die Aussenlösung täglich mehrmals erneuert, bis nach einigen Tagen Gleichgewicht zwischen der Innenlösung und dieser Lösung eingetreten war. Der Zeitpunkt, wo mit der Anwendung der neuen Aussenlösung angefangen wurde, ist in Parenthese zugefügt.

Bei den ersten Messungen wurde als Aussenlösung die bei der Reinigung angewandte 0·01 mol. Salpetersäure benutzt. Bald wurde sie aber durch Salzsäure ersetzt. Bei der Darstellung des Kolloids wurde Nitrat vorgezogen, um Komplikationen durch komplexe Chloroverbindungen zu entgehen. Später wurde Nitrat durch Chlorid ersetzt, um Messungen mit Wasserstoffelektroden zu ermöglichen. Zuletzt wurden einige Versuche mit Mischungen von Salzsäure und Ammoniumchlorid ausgeführt.

In der dritten Kolumne stehen die Chromkonzentrationen in der Innenlösung ($[Cr]$ = Grammatome Chrom pro Liter). Da zu den Chrombestimmungen nur kleine Substanzmengen genommen werden konnten, so sind diese Zahlen kaum mehr als auf einige Prozent genau. Die in Parenthese gesetzten Zahlen sind nicht direkt bestimmt, sondern aus den übrigen unter Berücksichtigung der Verdünnung der Lösung berechnet. Die Abnahme der Chromkonzentration während

der langen Versuchszeit stimmt ganz gut mit den nach den Probeentnahmen erwarteten Verdünnungen überein. Vom Chrom scheint somit in der langen Zeit nur wenig (schätzungsweise unter 10%) wegdialysiert zu sein.

Tabelle 1.

Osmotische Drucke und Membranpotentiale von einem Chromihydroxydsol bei 18°.

Datum	Aussenlösung	[Cr]	P (cm H_2O)	ε_M (Millivolt)
21. 10. 1918	0·01 mol. HNO_3 (10. 10. 1918)	(0·12)	18·4	—
26. 10. „	0·01 „ HNO_3 (21. 10. „)	0·112	14·1	10·0
30. 10. „	0·01 „ HCl (26. 10. „)	(0·084)	7·6	—
6. 11. „	0·01 „ HCl (30. 10. „)	0·076	6·0	6·4
13. 11. „	0·005 „ HCl (6. 11. „)	0·076	9·7	10·5
20. 11. „	0·005 „ HCl (13. 11. „)	(0·054)	5·0	—
26. 5. 1919	0·005 „ HCl „	0·053	4·8	9·2
28. 10. „	0·005 „ HCl „	(0·051)	4·4	9·1
5. 11. „	0·0025 „ HCl (29. 10. 1919)	(0·051)	7·5	16·1
20. 11. „	0·001 „ HCl (17. 11. „)	0·051	17·8	28·2
26. 11. „	0·005 „ HCl (20. 11. „)	0·049	4·2	7·4
17. 12. „	0·001 „ HCl + 0·004 „ NH_4Cl (10. 12. „)	(0·049)	4·1	—
5. 3. 1920	„ „	(0·049)	3·8	7·7
15. 3. „	0·001 „ HCl + 0·009 „ NH_4Cl (6. 3. 1920)	(0·049)	2·6	4·8
31. 3. „	0·01 „ HCl (26. 3. „)	(0·049)	2·5	5·2

In der 4. Kolumne (P) stehen die gefundenen osmotischen Drucke (in Zentimeter Wasserdruck) und in der 5. Kolumne (ε_M) die gefundenen Membranpotentiale (in Millivolt). Die Innenlösung war immer die positive. Bei der Messung der Membranpotentiale war osmotisches Gleichgewicht vorhanden. Diesbezügliche Versuche zeigten übrigens, dass, selbst wenn auf beiden Seiten der Membrane derselbe hydrostatische Druck hergestellt wurde, sich das Membranpotential nicht messbar änderte.

4. Einige Bestätigungen der Donnanschen Theorie der Membranpotentiale.

Ehe auf die Diskussion der gefundenen osmotischen Drucke eingegangen wird, sollen einige Versuche besprochen werden, die zur Prüfung der Donnanschen Theorie der Membranpotentiale angestellt wurden.

Der Kernpunkt der Donnanschen Theorie kann in folgender Weise ausgesprochen werden: Befinden sich auf der einen Seite einer

halbdurchlässigen Membran nicht dialysierende Ionen (in unserem Falle hochmolekulare, latent basische positive Chromi-Ionen), und ist ausserdem auf beiden Seiten eine Reihe von dialysierenden Ionen vorhanden, so können bei Dialysegleichgewicht die Konzentrationen der dialysierenden Ionen auf den beiden Seiten der Membrane nicht dieselben sein. Nach Donnan werden diese Konzentrationsdifferenzen im Gleichgewichtszustand durch ein Membranpotential kompensiert. Nennen wir das Membranpotential der inneren gegenüber der äusseren Lösung ε_M und die Aktivitäten eines beliebigen Ions innerhalb und ausserhalb der Membran $(I)_i$ und $(I)_a$, dann gilt nach Donnan mit thermodynamischer Notwendigkeit

$$\frac{(I)_a}{(I)_i} = \left(e^{\frac{\varepsilon_M \cdot F}{RT}}\right)^n, \tag{1}$$

wo n die Valenz des Ions ist, positiv gerechnet für Kationen und negativ für Anionen.

Ist ε_M positiv und setzen wir die Ionenkonzentrationen den Aktivitäten proportional, so sind bei Gleichgewicht die äusseren Konzentrationen aller Kationen grösser als die inneren und umgekehrt für Anionen die äusseren Konzentrationen kleiner als die inneren. Für alle gleichwertigen Ionen ist das Konzentrationsverhältnis dasselbe.

Um diese Theorie zu prüfen, wurden gleichzeitig mit der Messung des Membranpotentials in mehreren Fällen Messungen der Wasserstoffionen- und Chlorionenaktivitäten in der inneren und der äusseren Lösung ausgeführt.

Mittels Wasserstoffelektroden (H_{2i} und H_{2a} der Fig. 1) wurde das Potential ε_H der Kette

$$H_2 \mid \text{Aussenlösung} \mid \text{Membran} \mid \text{Innenlösung} \mid H_2$$

gemessen und daraus durch Addition von ε_M das Potential der Kette

$$H_2 \mid \text{Aussenlösung} \parallel \text{Innenlösung} \mid H_2$$

($\parallel$ bedeutet, dass das Diffusionspotential eliminiert ist) berechnet. Aus diesem letzten Potential wurde das Verhältnis der äusseren und der inneren Wasserstoffionenaktivität nach der Nernstschen Formel berechnet:

$$\frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{(H^+)_a}{(H^+)_i} = \varepsilon_H + \varepsilon_M. \tag{2}$$

Um die Chlorionenaktivitäten zu messen, wurde die folgende Kette zusammengestellt und gemessen:

Hg | *HgCl*, Innenlösung | 3·5 mol. *KCl* | Aussenlösung, *HgCl* | *Hg*.

Aus der gefundenen Spannung E_{Cl} wurde das Verhältnis der inneren und der äusseren Chlorionenaktivität nach folgender Formel berechnet:

$$\frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{(Cl^-)_i}{(Cl^-)_a} = \varepsilon_{Cl}. \qquad (3)$$

In Tabelle 2 sind die Resultate der Messungen zusammengestellt.

Tabelle 2.

Vergleich der berechneten und der gefundenen Verhältnisse zwischen inneren und äusseren Ionenaktivitäten, 18°.

Datum	Aussenlösung	$[Cr]$	ε_M (Millivolt)	ε_{Cl} (Millivolt)	$\frac{(Cl^-)_i}{(Cl^-)_a}$	
					aus ε_M	aus ε_{Cl}
6. 11. 1918	0·01 mol. *HCl*	0·076	6·4	6·0	1·29	1·27
26. 11. 1919	0·005 „ *HCl*	0·049	7·4	8·8	1·34	1·42

				ε_H	$\frac{(H^+)_i}{(H^+)_a}$	
					aus ε_M	aus ε_H
29. 10. 1919	0·005 mol. *HCl*	0·051	9·1	(1)	0·70	0·67
5. 11. „	0·0025 „ *HCl*	0·051	16·1	(3)	0·53	0·47
20. 11. „	0·001 „ *HCl*	0·051	28·2	(7)	0·32	0·25

Die Werte von ε_H in Tabelle 2 Kolumne 5 sind in Parenthese gesetzt. Es zeigte sich nämlich unmöglich, in dem Chromihydroxydsol mit einer Wasserstoffelektrode konstante Spannungen zu erhalten. Es schien, als ob an der Oberfläche der platinierten wasserstoffgesättigten Elektrode das Chromihydroxyd langsam neutralisiert und dadurch die Lösung weniger sauer wurde.

Die Richtigkeit der Donnanschen Theorie lässt sich aus der annähernden Übereinstimmung zwischen den aus ε_M und aus ε_{Cl} bzw. ε_H berechneten Ionenaktivitätsverhältnissen ersehen. Da nach Donnan $\varepsilon_M = \varepsilon_{Cl}$ und $\varepsilon_H = 0$ sein soll, kann man auch direkt aus den Potentialen auf die Genauigkeit schliessen, mit welcher die Donnansche Theorie durch die Messungen bestätigt wird.

Da die Donnansche Theorie eine thermodynamische Forderung ist, so sind die kleinen vorhandenen Abweichungen sicher als Versuchsfehler aufzufassen.

Zur Kontrolle der Messungen mit Wasserstoffelektroden wurden die inneren und äusseren Wasserstoffionenkonzentrationen auch in an-

derer Weise gemessen. Spektrophotometrische Messungen mit Methylorange führten nicht zum Ziele, indem das Chromihydroxydsol nach Zusatz von Methylorange seine Lichtabsorption mit der Zeit stark änderte. Dagegen zeigte sich eine Methode brauchbar, die auf der Bestimmung des in Äther übergehenden Rhodanwasserstoffs nach Zusatz von Rhodanid beruht.

Zu 5 ccm Lösung wurde 1 ccm 0·5 mol. Ammoniumrhodanid zugesetzt und mit 10 ccm Äther 1 Minute lang geschüttelt. Darauf wurde die ätherische Schicht auf Wasser gebracht und nach Abdampfen des Äthers der Rhodangehalt mit Silbernitrat titriert.

Für die Ausschüttelung von Rhodanwasserstoff aus Mischungen von Salzsäure und Ammoniumrhodanid wurde folgende Gleichung bestätigt gefunden

$$\frac{[HCNS]_{\ddot{A}}}{(H^+)\,(CNS^-)} = \text{etwa } 6 \text{ (bei } 18°), \tag{4}$$

$[HCNS]_{\ddot{A}}$ = molare Konzentration von Rhodanwasserstoff in Äther, (H^+), (CNS^-) = Ionenaktivitäten in Wasser.

Wurden bei der Untersuchung der Innenlösung a ccm und bei der Untersuchung der Aussenlösung b ccm Silbernitrat verbraucht, ergibt sich deshalb

$$\frac{(H^+)_i}{(H^+)_a} = \frac{a}{b}. \tag{5}$$

In Tabelle 3 sind die in dieser Weise gefundenen Werte mit den nach Donnan aus den Membranpotentialen berechneten zusammengestellt.

Tabelle 3.

Datum	Aussenlösung	$[Cr]$	ε_M (Millivolt)	$\frac{(H^+)_i}{(H^+)_a}$	
				berechnet aus ε_M	nach der Rhodanmethode
26. 10. 1918	0·01 mol. HNO_3	0·112	10·0	0·67	0·59
6. 11. 1918	0·01 „ HCl	0·076	6·4	0·77	0·74
13. 11. 1918	0·005 „ HCl	0·076	10·5	0·66	0·53
26. 5. 1919	—	0·053	9·2	0·69	0·55

Die Rhodanausschüttelungen bestätigen die Donnansche Theorie, insofern als die Wasserstoffionenaktivität in der Innenlösung stets kleiner als in der Aussenlösung gefunden wird. In allen Fällen wird aber für die innere Lösung eine etwas zu kleine Wasserstoffionen-

aktivität gefunden. Dieses Verhalten kann in der Weise gedeutet werden, dass Zusatz von Ammoniumrhodanid die Wasserstoffionenaktivität in der chromihydroxydhaltigen Innenlösung mehr erniedrigt als in der chromfreien Aussenlösung.

In den Donnan-Formeln hat man mit Innenaktivitäten zu rechnen. In verdünnten Salzlösungen kann man bekanntlich statt Ionenaktivitäten Ionenkonzentrationen benutzen, ohne grössere Fehler einzuführen. In Anwesenheit von kolloidem Chromihydroxyd ist dieses Verfahren für negative Ionen, wie Cl^- oder NO_3^- doch nicht einmal annähernd richtig, weil diese Ionen, wie später diskutiert werden soll, an den positiven Kolloid-Ionen in grosser Menge adsorbiert werden.

Für positive Ionen konnte man aber hoffen, dass die Anwesenheit der positiv geladenen Kolloid-Ionen ihre Aktivität nur wenig ändern würde, und dass man deshalb mit genügender Genauigkeit in den Donnan-Formeln mit Konzentrationen rechnen konnte.

Deshalb wurden einige Versuche mit Mischungen von Salzsäure und Ammoniumchlorid als äussere Lösung angestellt und in diesen Versuchen die Ammoniummenge in der inneren und äusseren Lösung durch Nesslerisieren bestimmt, in der inneren Lösung nach Ausflockung des Kolloids mit Kaliumsulfat.

In einem Versuche mit 0·001 mol. HCl, 0·004 mol. NH_4Cl wurde das Verhältnis $\frac{[NH_4^+]_i}{[NH_4^+]_a}$ zu 0·85 gefunden. Da das Membranpotential 7·7 Millivolt ist, berechnet sich nach Donnan das Verhältnis zu 0·74. In dem Versuche mit 0·01 mol. HCl, 0·09 mol. NH_4Cl wurde durch Nesslerisieren für $\frac{[NH_4^+]_i}{[NH_4^+]_a}$ 0·94 gefunden. Aus dem Membranpotential 4·8 Millivolt berechnet sich 0·83. Qualitativ ist also jedenfalls das Verhalten wie erwartet.

Ein Vergleich von gemessenen und nach Donnan berechneten Membranpotentialen wurde schon von Loeb für Proteinlösungen durchgeführt. Das Phänomen ist aber von so grosser Bedeutung, dass es wichtig erscheint, es von mehreren Seiten zu beleuchten.

Bei den Proteinlösungen gelang es Loeb, die Donnansche Theorie zu bestätigen, nicht nur durch elektrometrische Bestimmungen der der Ionenaktivitäten auf den beiden Seiten der Membran, sondern auch durch analytische Konzentrationsbestimmungen von Chlorionen in Anwesenheit der positiv geladenen Protein-Ionen[1]. Es ist interessant,

[1] Proteins and theory of collodial behavior, S. 136.

dass er dabei Übereinstimmung gefunden hat ohne die Ionenadsorption zu berücksichtigen. Die Ionenadsorption scheint somit bei den Protein-Ionen nur klein zu sein, was verständlich wird, wenn die Proteinpartikeln im Gegensatz zu den Chromihydroxydpartikeln nur eine kleine Anzahl von Ladungen besitzen.

5. Der osmotische Druck des kolloiden Chromihydroxyds.

a) Theorie.

Der osmotische Druck einer Lösung von Kolloid-Ionen, P, setzt sich zusammen aus dem Druck der Kolloidpartikeln selbst, P_1, und aus dem durch die Differenz in der Anzahl der dialysierenden Ionen innerhalb und ausserhalb der Membran hervorgerufenen Druck, P_2.

$$P = P_1 + P_2.$$

Für P_1 hat man nach Avogadro: (6)

$$P_1 = RT \cdot \frac{[Cr]}{n}, \tag{7}$$

wo n die Anzahl (mittlere) von Chromatomen in den Kolloidpartikeln ist. Wird der Druck in cm Wasser gemessen, so ist bei 18°

$$RT = 24\,700.$$

Bei der Aufstellung von Formeln für P_2 wollen wir vollständige Dissoziation der dialysierenden Elektrolyte voraussetzen und weiter annehmen, dass Aktivitäten und osmotische Wirkungen der dialysierenden Ionen durch ihre Konzentrationen gemessen werden können.

Betrachten wir einen Versuch, in welchem Salzsäure der äussere Elektrolyt ist, dann hat man nach Avogadro:

$$P_2 = RT\,([H^+]_i + [Cl^-]_i - [H^+]_a - [Cl^-]_a). \tag{8}$$

Ist die Konzentration der Salzsäure in der Aussenlösung c, hat man erstens:

$$[H^+]_a = [Cl^-]_a = c \tag{9}$$

und zweitens nach Donnan:

$$[H^+]_i = c\,e^{-x} \qquad [Cl^-]_i = c\,e^{+x}. \tag{10}$$

Hier steht x als Abkürzung für

$$x = \frac{\varepsilon_M F}{RT}.$$

Aus (8), (9), (10) folgt:

$$P_2 = RTc\,(e^x + e^{-x} - 2). \tag{11}$$

Wird nach steigenden Potenzen von x entwickelt, so ergibt sich

$$P_2 = RTc\left(x^2 + \frac{x^4}{3\cdot 4} + \frac{x^6}{3\cdot 4\cdot 5\cdot 6}\cdots\right). \tag{12}$$

Begnügt man sich hier mit dem ersten Glied, was für x kleiner als 1 eine gute Annäherung sein wird, so erhält man

$$P_2 = RTc\,x^2. \tag{13}$$

Nennt man die Anzahl (mittlere) der freien positiven Ladungen im Kolloid pro Chromatom q, so gilt weiter

$$q\,[Cr] = [Cl^-]_i - [H^+]_i = c\,(e^x - e^{-x}). \tag{14}$$

Wird auch hier in Reihe entwickelt, dann erhält man:

$$q\,[Cr] = 2c\left(x + \frac{x^3}{2\cdot 3} + \frac{x^5}{2\cdot 3\cdot 4\cdot 5}\cdots\right), \tag{15}$$

und wenn mit dem ersten Glied abgebrochen wird:

$$q\,[Cr] = 2cx. \tag{16}$$

Aus (13) und (16) erhält man durch Elimination von x:

$$P_2 = RT\left(\frac{q}{2}\right)^2 \frac{[Cr]^2}{c}. \tag{17}$$

Berücksichtigt man in den Reihenentwicklungen auch die zweiten Glieder, erhält man statt (17)

$$P_2\left(1 + \frac{1}{4}\,\frac{P_2}{RTc}\right) = RT\left(\frac{q}{2}\right)^2 \frac{[Cr]^2}{c}. \tag{18}$$

Nur bei der Berechnung der Versuche mit 0·0025 mol. und namentlich mit 0·001 norm. Salzsäure hat es sich als notwendig erwiesen, statt (17) die komplizierter (18) zu benutzen.

Gleichung (17) und (18) gelten natürlich nicht nur, wenn der dialysierende Elektrolyt Salzsäure ist. Erforderlich ist nur, dass die dialysierenden Ionen alle monovalent sind.

Für höherwertige Ionen und für Mischungen von verschiedenwertigen Ionen lassen sich ähnliche Formeln ableiten. Haben wir in der Aussenlösung Ionen mit den Konzentrationen:

$$c_1 \ldots c_i \ldots c_n$$

und den Valenzen (positiv für Kationen, negativ für Anionen)

$$\nu_1 \ldots \nu_i \ldots \nu_n,$$

so lassen sich statt (13), (16) und (17) die folgenden Gleichungen ableiten:

$$P_2 = \frac{RT}{2} \cdot \sum_{i=1}^{i=n} \nu_i^2\, c_i \cdot x^2, \tag{19}$$

$$q\,[Cr] = \sum_{i=1}^{i=n} \nu_i^2\, c_i \cdot x\,, \tag{20}$$

$$P_2 = RT\frac{q^2}{2}\,\frac{[Cr]^2}{\sum_{i=1}^{i=n} \nu_i^2\, c_i}\,. \tag{21}$$

Statt c steht in diesen Formeln die Grösse

$$\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{i=n} \nu_i^2\, c_i\,.$$

Diese Grösse ist die von Lewis unter dem Namen Ionstärke eingeführte wichtige Grösse.

Nimmt man an, dass die zwei das Kolloid charakterisierenden Grössen, n und q, unveränderlich sind, so kommt man nach (7) zu folgenden Gesetzen:

Der von den Kolloidpartikeln selbst herrührende Druck P_1 ist von der Elektrolytkonzentration c unabhängig und der Chromkonzentration $[Cr]$ proportional. Dagegen ist der von der Donnan-Verteilung herrührende Druck P_2 der Elektrolytkonzentration c umgekehrt und dem Quadrat der Chromkonzentration $[Cr]$ direkt proportional.

Durch eine Untersuchung über die Änderung des gemessenen Druckes mit der Elektrolyt- und der Chromkonzentration erscheint es deshalb möglich, zu bestimmen, in welchem Verhältnis der Druck von den Kolloidpartikeln selbst und von der Donnan-Verteilung der dialysierenden Ionen herrührt.

Ist diese Auflösung von P in P_1 und P_2 durchgeführt, dann kann man weiter aus P_1 das Molekulargewicht (n) und aus P_2 die elektrische Ladung (q) des Kolloids bestimmen.

b) Vergleich mit der Erfahrung.

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Druckmessungen sind damit gut verträglich, dass nur die Menge, nicht die Art der anwesenden einwertigen Ionen für den Druck bestimmend ist. Die Messungen mit Salpetersäure, mit Salzsäure und mit Mischungen von Salzsäure und Ammoniumchlorid fügen sich nämlich gut aneinander.

Zur Untersuchung des Einflusses der Chromkonzentration eignen sich besonders die Versuche vom 26. 10. bis 20. 11. 1918. In Tabelle 4 ist das diesbezügliche Material zusammengestellt.

Tabelle 4.

Der osmotische Druck eines Chromihydroxyds bei 18°. Änderung mit der Chromkonzentration.

Datum	$[Cr]$	P	$P_{ber.}$
1. In 0·01 mol. HNO_3 oder HCl			
26. 10. 1918	0·112	14·1	—
30. 10. 1918	0·084	7·6	7·9
6. 11. 1918	0·076	6·0	6·5
2. In 0·005 mol. HCl			
13. 11. 1918	0·076	9·7	—
20. 11. 1918	0·054	5·0	4·9

In der 3. Kolumne stehen die beobachteten und in der 4. Kolumne die unter Annahme von Proportionalität mit dem Quadrat der Chromkonzentration berechneten Drucke. Sie stimmen innerhalb der Fehlergrenze miteinander überein. Daraus dürfen wir schliessen, dass der Eigendruck der Kolloidpartikeln gegenüber dem von der Donnan-Verteilung herrührenden Druck nur klein ist.

Dieses Resultat wird durch eine Untersuchung des Einflusses der Elektrolytkonzentration bestätigt. In Tabelle 5 ist das diesbezügliche Material zusammengestellt.

Tabelle 5.

Der osmotische Druck eines Chromihydroxyds bei 18°. Änderung mit der äusseren Elektrolytkonzentration bei konstanter Chromkonzentration (0·051—0·049).

Datum	c	P	$P.c$
28. 10. 1919	0·005 mol. HCl	4·4	0·0220
5. 11. 1919	0·0025 „ „	7·5	0·0187
20. 11. 1919	0·001 „ „	17·8	0·0178
26. 11. 1919	0·005 „ „	4·2	0·0210
17. 12. 1919	0·001 „ HCl + 0·004 „ NH_4Cl	4·1	0·0205
15. 3. 1920	0·001 „ HCl + 0·009 „ NH_4Cl	2·6	0·026
31. 3. 1920	0·01 „ HCl	2·5	0·025

In den Versuchen der Tabelle 5 variiert bei konstant gehaltener Chromkonzentration die äussere Elektrolytkonzentration c von 0·001

bis 0·01 mol. Dabei ändert sich der Druck P von 17·8 bis 2·5, dagegen das Produkt von Druck und Elektrolytkonzentration $P \cdot c$ nur von 0·0178 bis 0·025 (vgl. 4. Kolumne).

Der Druck variiert also stark mit der Elektrolytkonzentration und zwar annähernd damit umgekehrt proportional, wie er tun soll, wenn der Eigendruck der Kolloidpartikeln gegenüber dem Donnan-Druck klein ist.

Nimmt man an, dass P_1 höchstens die Hälfte des bei $[Cr] = 0{\cdot}049$ und $c = 0{\cdot}01$ norm. *HCl* gemessenen Drucks 2·5 betragen kann, so folgt nach (7) $n > 968$, d. h. die Kolloidpartikeln enthalten etwa 1000 oder mehr Chromatome.

Einen guten Überblick über das gesamte Material erhält man durch Tabelle 6.

Hier finden sich die Werte von q, der elektrischen Ladung des Kolloids, berechnet aus allen beobachteten Drucken, und zwar nicht nur für die Annahme, dass $n = \infty$ und P_1 somit verschwindend klein ist, sondern auch für $n = 2000$, $n = 1000$ und $n = 500$. Für diese n-Werte ist zuerst P_1 nach (7) berechnet; daraus ergibt sich P_2 nach (6) und daraus weiter q nach (17) [oder eventuell (18)].

Tabelle 6.

Werte für die Anzahl der Ladungen der Kolloidpartikeln pro Chromatom, q, berechnet aus dem osmotischen Druck.

Datum	Aussenlösung	$[Cr]$	P	$n = \infty$	$n = 2000$		$n = 1000$		$n = 500$	
				q	P_1	q	P_1	q	P_1	q
21. 10. 1918	0·01 mol. HNO_3	0·12	18·4	0·045	1·5	0·043	3·0	0·042	5·9	0·037
26. 10. 1918	0·01 „ HNO_3	0·112	14·1	0·043	1·4	0·040	2·7	0·038	5·5	0·033
30. 10. 1918	0·01 „ HCl	0·084	7·6	0·042	1·0	0·039	2·1	0·036	4·1	0·028
6. 11. 1918	0·01 „ HCl	0·076	6·0	0·041	0·9	0·038	1·9	0·034	3·7	0·025
13. 11. 1918	0·005 „ HCl	0·076	9·7	0·037	0·9	0·035	1·9	0·033	3·7	0·029
20. 11. 1918	0·005 „ HCl	0·054	5·0	0·037	0·6	0·035	1·4	0·032	2·7	0·025
26. 5. 1919	0·005 „ HCl	0·053	4·8	0·037	0·6	0·035	1·4	0·031	2·6	0·025
28. 10. 1919	0·005 „ HCl	0·051	4·4	0·037	0·6	0·034	1·3	0·031	2·5	0·024
5. 11. 1919	0·0025 „ HCl	0·051	7·5	0·035	0·6	0·033	1·3	0·031	2·5	0·028
20. 11. 1919	0·001 „ HCl	0·051	17·8	0·036	0·6	0·035	1·3	0·035	2·5	0·033
26. 11. 1919	0·005 „ HCl	0·049	4·2	0·036	0·6	0·035	1·3	0·031	2·4	0·025
17. 12. 1919	0·001 „ HCl + 0·004 „ NH_4Cl	0·049	4·1	0·036	0·6	0·034	1·3	0·031	2·4	0·024
5. 3. 1920	„ „	0·049	3·8	0·034	0·6	0·033	1·3	0·029	2·4	0·022
15. 3. 1920	0·001 „ HCl + 0·009 „ NH_4Cl	0·049	2·6	0·042	0·6	0·037	1·3	0·030	2·4	0·011
31. 3. 1920	0·01 „ HCl	0·049	2·5	0·041	0·6	0·036	1·3	0·028	2·4	0·005

Eine nähere Betrachtung der q-Werte in Tabelle 6 macht es wahrscheinlich, dass die Annahme $n = 1000$ die richtigste ist. Zwar zeigt bei dieser Annahme q in den ersten Versuchen eine recht erhebliche Abnahme. Sie kann aber dadurch erklärt werden, dass in der ersten Zeit eine weitere Reinigung des Kolloids durch Dialyse stattgefunden hat, wodurch n vergrössert und P erniedrigt worden ist. Dagegen ist bei dieser Annahme q in den letzten Versuchen am besten konstant, oder exakter, q sinkt hier etwas mit steigender Elektrolytkonzentration, wie man auch wegen vergrösserter Adsorption von Anionen erwarten muss.

Mit Sicherheit darf man sagen, dass n grösser als 500 sein muss. Wahrscheinlicherweise liegt n für das im letzten halben Jahr untersuchte Chromihydroxyd in der Nähe von 1000, und q hat den Wert 0·03. Das heisst: Die Kolloidpartikeln sind grosse Ionen mit etwa 1000 Chromatomen und etwa 30 freien positiven Ladungen.

6. Der Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Membranpotential.

Nach Gleichung (13) hat man den folgenden Zusammenhang zwischen dem Druck P_2 und dem Membranpotential ε_M

$$P_2 = RTc\frac{\varepsilon_M F}{RT} \tag{22}$$

oder da $RT = 24700$ und $\frac{RT}{F} = 25{\cdot}1$ (bei 18°)

$$\varepsilon_M = \frac{P_2}{39{\cdot}2 \cdot c}. \tag{23}$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte von ε_M stimmen nicht besonders gut mit den beobachteten, wie aus Tabelle 7 zu sehen ist. Die berechneten Werte sind alle anderthalb bis zweimal kleiner als die beobachteten.

Man kann vielleicht die Ursache dieser Abweichung darin suchen, dass die in Abschnitt 5 bei der Aufstellung der Theorie angewandten Vereinfachungen bezüglich Aktivitäten und osmotischen Wirkungen der Ionen hier nicht erlaubt gewesen sind.

Tabelle 7.

Vergleich der beobachteten und der aus dem osmotischen Druck berechneten Membranpotentiale.

Datum	Aussenlösung	$[Cr]$	P	ε_M beob.	ε_M ber. aus P	
					$n = \infty$	$n = 1000$
26. 10. 1918	0·01 mol. HNO_3	0·112	14·1	10·0	6·0	5·4
6. 11. 1918	0·01 „ HCl	0·076	6·0	6·4	3·9	3·2
13. 11. 1918	0·005 „ HCl	0·076	10·5	10·5	7·0	6·3
28. 10. 1919	0·005 „ HCl	0·051	4·4	9·1	4·7	4·0
5. 11. 1919	0·0025 „ HCl	0·051	7·5	16·1	8·8	8·0
20. 11. 1919	0·001 „ HCl	0·051	17·8	28·2	21·3	20·5
26. 11. 1919	0·005 „ HCl	0·049	4·2	7·4	4·6	3·9
5. 3. 1920	0·001 „ HCl + 0·004 „ NH_4Cl	0·049	3·8	7·7	4·4	3·6
15. 3. 1920	0·001 „ HCl + 0·009 „ NH_4Cl	0·049	2·6	4·8	2·6	2·1
31. 3. 1920	0·01 „ HCl	0·049	2·5	5·2	2·5	1·9

7. Die Gesamtladung des Kolloids und ihr Zusammenhang mit der Menge von adsorbierten Ionen und den Schwellenwerten bei der Ausflockung durch Elektrolyte.

a) Versuche.

Um das untersuchte Chromihydroxyd näher zu charakterisieren, wurde die Menge der an ihm adsorbierten Nitrat- oder Chloridionen und weiter die zu seiner Ausflockung notwendige Menge von einigen polyvalenten Anionen bestimmt.

2 ccm der Chromihydroxydlösung wurde aus einer Mikroburette mit etwa 0·02 norm. Salzlösung [H_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ oder $K_4Fe(CN)_6$] in kleinen Portionen versetzt. In der Nähe der Fällungszone waren die Portionen gewöhnlich etwa 0·02 bis 0·05 ccm. Sobald eine starke Fällung zu sehen war, wurde zentrifugiert und aus der Farbe der geklärten Lösung die Vollständigkeit der Fällung beurteilt. Notiert wurde: 1. die grösste Menge, bei welcher die Lösung noch klar, eventuell ganz wenig unklar war, 2. die kleinste Menge, bei welcher die Ausflockung vollständig war, beurteilt nach dem Zentrifugieren.

Die Fällungszone hatte gewöhnlich nur eine ganz kleine Ausdehnung, oft nur 5 bis 10% von der ganzen zur vollständigen Ausflockung notwendigen Menge. Aus diesem Verhalten darf man vielleicht schliessen, dass das Kolloid relativ einheitlich ist, d. h. dass seine Partikeln einander in bezug auf Grösse und Ladung ähnlich sind.

Zeitliche Phänomene machten sich bei der Ausflockung nur wenig geltend. Es wurde dieselbe Ausflockungszone erhalten, wenn langsam mit vielen und kleinen Zusätzen und wenn schnell mit wenigen und grossen Zusätzen gearbeitet wurde.

Als Typus soll ein einzelner Versuch ausführlicher beschrieben werden.

13. 10. 1919. 2 ccm Innenlösung ($[Cr] = 0.051$, Aussenlösung 0.0025 mol. HCl) wurde mit 0.0164 norm. $(NH_4)_2SO_4$ gefällt. Die Lösung hielt sich klar mit 0.5, 1.0, 1.1, 1.2, 1.25 ccm; mit 1.28 ccm wurde sie schwach unklar; mit 1.32 wurde nach Zentrifugieren geschätzt, dass die Hälfte ausgeflockt war; mit 1.35 ccm war das Zentrifugat farblos. Schwellenwerte 0.0105 — 0.0111 Äquivalent pro Liter.

Nachdem im ganzen 2 ccm Ammoniumsulfatlösung zugesetzt worden war, wurde der Niederschlag von Chromihydroxyd abfiltriert, ausgeglüht und als Cr_2O_3 gewogen (Chrombestimmung), und im Filtrat wurde das Chlorid nach Volhard titriert oder, wenn mit Salpetersäure gearbeitet wurde, das Nitrat nach einem Mikro-Schulze-Tiemann bestimmt. Kontrollversuche zeigten, dass im ausgeflockten Chromihydroxyd Chlorid, bzw. Nitrat, nicht in merkbaren Mengen vorhanden war, wie schon Pauli und Matula[1]) für Ferrihydroxydsole gefunden haben.

Die erhaltenen Daten sind in den Tabellen 8 und 10 zusammengestellt.

b) Die Ionenadsorption.

Wir wollen zuerst die Anionenkonzentrationen in den Lösungen studieren, um daraus Werte für die Ionenadsorption zu berechnen.

Von den Anionen in der Chromihydroxydlösung sind einige relativ frei beweglich, während andere von den grossen Ladungen der Kolloidionen elektrostatisch mehr oder weniger fest gebunden sind. In der Lösung haben wir ohne Zweifel Anionen von allen möglichen Bindungsgraden von praktisch ganz freien bis zu sehr fest assoziierten, je nachdem die Anionen näher an oder ferner von einem Kolloid-Ion sich befinden.

Wir wollen aber trotzdem die Anionen in zwei Klassen trennen: Erstens die relativ „freien“ Ionen, deren Aktivität und osmotische Wirkung gleich ihrer Konzentration gesetzt werden kann, und zweitens die an die Kolloid-Ionen stärker gebundenen, assoziierten oder „adsorbierten“ Ionen.

[1]) Kolloidzeitschrift **21**, 49 (1917).

Die Konzentration der „freien" Ionen wollen wir mit $[Cl^-_{\text{frei}}]_i$ und diejenige der adsorbierten Ionen mit $[Cl^-_{\text{ads.}}]_i$ bezeichnen.

Donnans Gleichung gibt

$$\frac{[Cl^-_{\text{frei}}]_i}{[Cl^-]_a} = e^x, \quad \text{wo} \quad x = \frac{\varepsilon_M \cdot F}{RT}. \tag{24}$$

Mittels (24) kann man die Konzentration der freien Ionen berechnen. Wird ihre Menge von der analytisch bestimmten Totalkonzentration abgezogen, so erhält man die Konzentration der adsorbierten Ionen.

Bei dieser Berechnung wurde es vorgezogen, x nicht aus dem gemessenen Membranpotential, sondern aus dem gemessenen osmotischen Druck mittels (13) zu bestimmen. Da die übrigen Berechnungen alle auf die Grösse der osmotischen Drucke basiert sind, ist dieses Verfahren das natürlichste. Es ist übrigens recht unwesentlich, ob man P oder ε_M benutzt, da die erhaltenen Zahlen nur wenig voneinander abweichen.

Tabelle 8.

Ionenadsorption und daraus berechnete Gesamtladung.

Datum	Aussenlösung	$[Cr]$	$[NO_3^-]_i$	P	$[NO_3^-_{\text{frei}}]$	$[NO_3^-_{\text{ads.}}]$	p	q	$p+q$
26. 10. 1918	0·01 mol. HNO_3	0·112	0·037	14·1	0·013	0·024	0·21	0·038	0·25
			$[Cl^-]_i$		$[Cl^-_{\text{frei}}]$	$[Cl^-_{\text{ads.}}]$			
6. 11. 1918	0·01 mol. HCl	0·076	0·0284	6·0	0·0118	0·0166	0·219	0·034	0·253
13. 11. 1918	0·005 „ HCl	0·076	0·0220	9·7	0·0067	0·0153	0·202	0·033	0·235
13. 11. 1919	0·0025 „ HCl	0·051	0·0122	7·5	0·0036	0·0086	0·169	0·031	0·200
20. 11. 1919	0·001 „ HCl	0·051	0·0096	17·8	0·0024	0·0072	0·141	0·035	0·176
26. 11. 1919	0·005 „ HCl	0·049	0·0162	4·2	0·0060	0·0102	0·209	0·031	0·240
5. 3. 1920	0·001 „ HCl + 0·004 „ NH_4Cl	0·049	0·0155	3·8	0·0060	0·0095	0·194	0·029	0·223
15. 3. 1920	0·001 „ HCl + 0·009 „ NH_4Cl	0·049	0·0207	2·6	0·0111	0·0096	0·196	0·030	0·226
1. 5. 1920	0·01 „ HCl	0·049	0·0218	2·5	0·0111	0·0107	0·219	0·028	0·247

In Tabelle 8, 7. Kolumne findet man die in dieser Weise berechneten Konzentrationen der adsorbierten Anionen. Die adsorbierten Mengen betragen von 50 bis 75% der anwesenden Ionen. Ähnliche Werte für die Adsorption von Chlorionen sind von Pauli und Matula[1]) in ihrer grossen Arbeit über die physikalisch-chemische Analyse des Ferrihydroxydsols gewonnen.

[1]) Kolloidzeitschrift **21**, 49 (1917).

In Tabelle 8, 8. Kolumne (p) sind die Mengen von adsorbierten Anionen pro Chromatom angegeben:

$$p = \frac{[Cl^-_{ads.}]_i}{[Cr]}. \tag{25}$$

Fügt man zu p, die Zahl der adsorbierten Anionen, q, die Zahl der freien Ladungen, so erhält man die Gesamtladung der Kolloidpartikeln pro Chromatom. Die Werte für q in Tabelle 8 Kolumne 9 sind der Tabelle 6 (Annahme $n = 1000$) entnommen.

Betrachtet man in Tabelle 8 letzte Kolumne die Werte für $p + q$, so sind sie nicht, wie man vielleicht erwartet hätte, ganz konstant. Die Gesamtladung des Kolloids variiert von 0.253 bis 0,176.

Ordnet man die Werte nach sinkender Wasserstoffionenaktivität, so sieht man aber sofort, dass sie mit dem Säuregrad recht regelmässig sinken (vgl. Tabelle 9).

Tabelle 9.

Zusammenhang zwischen Säuregrad, $(H^+)_i$, und Gesamtladung, $p + q$.

Datum	Aussenlösung	$[Cr]$	$(H^+)_i$	$p + q$
1. 5. 1920	0·01 mol. HCl	0·049	0·0090	0·247
6. 11. 1918	0·01 „ HCl	0·076	0·0084	0·253
26. 10. 1918	0·01 „ HNO_3	0·112	0·0077	0·25
26. 11. 1919	0·005 „ HCl	0·049	0·0042	0·240
13. 11. 1918	0·005 „ HCl	0·076	0·0037	0·235
13. 11. 1919	0·025 „ HCl	0·051	0·0017	0·200
15. 3. 1920	0·001 „ HCl + 0·009 „ NH_4Cl	0·049	0·009	0·226
5. 3. 1920	0·001 „ HCl + 0·004 „ NH_4Cl	0·040	0·008	0·223
20. 11. 1919	0·001 „ HCl	0·051	0·003	0·176

Es handelt sich somit augenscheinlich um eine Abnahme der Ladungszahl dnrch Hydrolyse. Um zu einer konstanten Ladungszahl zu kommen, muss man zu der effektiven Ladung (q) und der Zahl der adsorbierten Anionen (p) noch die Zahl der pro Chromatom unter Bildung von offenbar basischen Hydrolysenprodukten aufgenommenen Hydroxylionen (o) zufügen. Eine Menge von 0·074 offenbar basischen Hydroxylgruppen pro Chromatom bei der Wasserstoffionenaktivität 0·0003 mol. würde die Variation von $p + q$ mit dem Säuregrad erklären können. Ein solcher Hydrolysengrad erscheint nach unseren Kenntnissen von der Hydrolyse der Chromisalzen durchaus plausibel.

Um von einer offenbar basischen Hydrolyse nicht gestört zu werden, muss die Wasserstoffionenaktivität eines Chromihydroxydsols somit jedenfalls über 0·001 norm. gehalten werden. Da Ferrisalze weit leichter hydrolysierbar sind als Chromisalze, wird es in einem Ferrihydroxydsol kaum möglich sein, die hier bei Chromihydroxyd gefundenen einfachen osmotischen Verhältnissen wiederzufinden.

c) Die Ausflockung.

In Tabelle 10 sind die nach dem schon beschriebenen Verfahren bestimmten Schwellenwerte bei der Ausflockung mit Elektrolyten gesammelt.

Zuerst ist zu bemerken, dass die Fällungszonen mit Ammoniumsulfat und mit Kaliumsulfat identisch sind. Weiter, dass die Fällungszone mit Kaliumferrocyanid nur 15% niedriger als diejenige der Sulfate liegt.

Nach einer allgemein angenommenen Anschauung handelt es sich bei der Elektrolytausflockung darum, dass die zugesetzten Ionen durch Assoziation oder Adsorption die freie Ladung der Kolloidpartikeln erniedrigen und dadurch das Zusammenballen der Partikeln ermöglichen. Nach dieser Theorie wird die stärkere ausflockende Wirkung der höherwertigen Ionen durch ihre stärkere Adsorption und diese stärkere Adsorption wiederum durch ihre stärkere elektrostatische Anziehung erklärt.

Tabelle 10.

Schwellenwerte bei der Ausflockung mit mehrwertigen Anionen.

Datum	Aussenlösung	$[Cr]$	Schwellenwerte Grammäquivalent pro Liter		Kolloidnormalität $(p+q)\cdot Cr$	x
			$(NH_4)_2SO_4$	$K_4Fe(CN)_6$		
26. 10. 1918	0·01 mol. HNO_3	0·112	0·029 —0·033	0·024 —0·028	0·027	1·21
6. 11. 1918	0·01 „ HCl	0·076	0·020 —0·023		0·019	1·21
13. 11. 1918	0·005 „ HCl	0·076	0·018 —0·021		0·017	1·24
13. 11. 1919	0·0025 „ HCl	0·051	0·0105—0·0111		0·0091	1·22
20. 11. 1919	0·001 „ HCl	0·051	0·0080—0·0088		0·0081	1·09
26. 11. 1919	0·005 „ HCl	0·049	0·0127—0·0135		0·0114	1·19
				K_2SO_4		
5. 3. 1920	0·001 „ HCl + 0·004 „ NH_4Cl	0·049	0·0102—0·0106	0·0102—0·0108	0·0104	1·03
15. 3. 1920	0·001 „ HCl + 0·009 „ NH_4Cl	0·049		0·0098—0·0102	0·0107	0·95
1. 5. 1920	0·01 „ HCl	0·049		0·0122—0·0128	0·0115	1·11

Wenn hier das divalente Sulfation und das tetravalente Ferrocyanidion annähernd gleich stark ausflocken, so müssen wir schliessen,

dass sie beide so stark adsorbiert werden, dass zur Neutralisation der Ladung der Kolloidpartikeln nur ein ganz kleiner Überschuss von freien Ionen in der Lösung vorhanden zu sein braucht. Bedenkt man, dass nach Tabelle 8 von monovalenten Ionen schon von 50 bis 75% adsorbiert sind, so kann man sich über dieses Verhalten nicht wundern.

Eine Bestätigung dieser Folgerung erhält man, wenn man die zur Fällung notwendige Anzahl von Ionenäquivalenten pro Liter mit der Zahl der Kolloidladungen pro Liter vergleicht. Wird $p+q$, die Zahl der Kolloidladungen pro Chromatom, mit $[Cr]$, die Chromkonzentration, multipliziert, so erhält man eine Zahl, die als die Normalität der Kolloid-Ionen bezeichnet werden kann. Diese Kolloidnormalität ist in Tabelle 10 nächstletzte Kolumne aufgeführt. Für Kaliumferrocyanid fällt sie genau mit dem höheren Schwellenwert zusammen, und für die Sulfate sind sie nur wenig kleiner als die höheren Schwellenwerte. Am deutlichsten sieht man dies aus den Zahlen der letzten Kolumne (x), wo das Verhältnis der Sulfatschwellenwerte (höhere Grenze) zu den Kolloidnormalitäten angegeben ist.

Um das Kolloid auszuflocken, hat man somit von Kaliumferrocyanid eine ihm recht genau äquivalente und von den Sulfaten im Mittel eine 15% grössere Menge zuzusetzen.

Mit abnehmendem Säuregrad und mit steigender Chlorionenkonzentration nähert sich der Sulfatschwellenwert der theoretisch erforderlichen Menge (der Normalität des Kolloids), ja sinkt unter diese Menge.

Es wurden auch einige Ausflockungsversuche mit einer 4 Tage gekochten Lösung 0·1 mol. $Cr(NO_3)_3$, 0·2 mol. $NaOH$ angestellt, ohne dass die Lösung zuerst ultrafiltriert und dialysiert wurde. Kaliumferrocyanid und Natriumpyrophosphat, beide mit vierwertigen Anionen, wirkten gleich stark. Von Natriumthiosulfat und Kaliumsulfat mit zweiwertigen Anionen war fast die doppelte Äquivalentmenge notwendig. Ausserdem war bei den letzten Salzen im Gegensatz zu denjenigen mit vierwertigen Anionen die zur Ausflockung notwendige Menge nach Verdünnung grösser (nach 6maliger Verdünnung 20% grösser). Zusatz von Salpetersäure vergrösserte die zur Ausflockung notwendige Menge, doch schien es sich hierbei mehr um eine Verlangsamung der Fällung zu handeln. Natriumhydroxyd verkleinerte die zur Fällung notwendigen Salzmengen. Beim Stehen bis zum nächsten Tag verschwand diese Wirkung grösstenteils, wahrscheinlich weil sich die durch Basenzusatz gebildeten offenbar basischen

in latent basische Verbindungen umwandelten, und die ursprüngliche Wasserstoffionenkonzentration somit einigermassen restituiert wurde.

Die Ausflockungen waren in erheblichem Masse reversibel. Wurde die Chromlösung mit einem Überschuss von Sulfat gefällt, so konnte man durch Zusatz von mehr Chromlösung den Niederschlag wieder lösen. Je länger man wartete, um so langsamer löste sich doch der Niederschlag. Während die Lösung im ersten Augenblick momentan vor sich ging, dauerte es am folgenden Tag mehrere Stunden, ehe die Lösung klar wurde.

8. Leitfähigkeitsmessungen.

In Tabelle 11 sind die Resultate einiger Leitfähigkeitsmessungen zusammengestellt. $\varkappa_i$ und $\varkappa_a$ sind die spezifischen Leitfähigkeiten der inneren, bzw. der äusseren Lösungen.

Tabelle 11.

Spezifische Leitfähigkeiten von den inneren und den äusseren Lösungen bei 18°.

Datum	Aussenlösung	$[Cr]$	$\varkappa_i$	$\varkappa_a$
26. 10. 1918	0·01 mol. HNO_3	0·112	0·00329	0·00368
17. 11. 1919	0·0025 „ HCl	0·051	0·000875	0·000970
20. 11. 1919	0·001 „ HCl	0·051	0.000400	0·000399

Recht wertvoll zur Beleuchtung des Ausflockungsprozesses ist folgender Versuch.

Zu 5 ccm der Innenlösung vom 26. 11. 1918 (0·112 mol. Cr, Aussenlösung 0·01 mol. HNO_3) wurde 0·1 norm. Ammoniumsulfat in Portionen von 0·2 ccm zugesetzt und die spezifische Leitfähigkeit ($\varkappa$) bei 18° gemessen (Tabelle 12).

Die Ausflockung beginnt bei Zusatz von 1·2 und ist bei 1·4 ccm vollständig. In Fig. 2 sind die Resultate graphisch dargestellt.

Der Anfang der Ausflockungszone bei 1·2 ccm ist mit einem Knick in der $\varkappa$-Kurve verbunden, die hier wagerecht wird. Auch nachdem die Ausflockung bei 1·4 ccm vollständig geworden ist, setzt die Kurve seinen wagerechten Verlauf fort. Erst nach Zusatz von 2 ccm nimmt sie ihre ursprüngliche Richtung wieder an.

Es ist augenscheinlich, dass das ausgeflockte Hydroxyd eine weitere adsorbierende Wirkung auf Sulfationen ausübt. Zur Erklärung des Phänomens genügt es nicht, anzunehmen, dass im Niederschlag etwas

Tabelle 12.

ccm 0·1 norm. $(NH_4)_2SO_4$	$\varkappa \cdot 10^5$
0	329
0·2	336
0·4	344
0·6	351
0·8	356
1·0	361
1·2	364
1·4	365
1·6	365
1·8	365
2·0	365
2·2	368
2·4	374
2·6	382
2·8	391
3·0	400

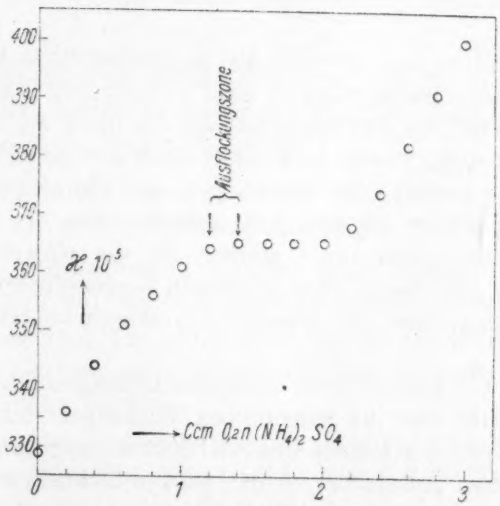


Fig. 2.

mitgefälltes Chlor mit Sulfat umgetauscht wird, da hierdurch die Leitfähigkeit nur wenig geändert werden würde. Wahrscheinlicher ist es, dass im Niederschlag SO_4^{--} (oder 2 Cl^-) teilweise durch 2 SO_4H^- ersetzt wird. Hierfür spricht, dass in der ausgeflockten und zentrifugierten Lösung die titrierbare Säuremenge nur 0·0027 norm. Säure (in der ursprünglichen Lösung) entsprach, während nach Donnan etwa 0·007 norm. Säure ursprünglich vorhanden gewesen sein muss.

9. Zur Theorie der Adsorption.

In den Lösungen von unserem kolloiden Chromihydroxyd muss ein Zusammenhang zwischen der Menge der adsorbierten Chlorionen (p), der freien Ladung des Kolloids (q) und der Chlorionenaktivität $[Cl_{\text{frei}}]_i$ existieren.

Das Material ist leider nicht genügend ausgedehnt oder genau, um diesen Zusammenhang festzulegen.

Von mehreren Forschern [Pauli und Matula[1]), Maffia[2])] ist das entsprechende Gleichgewicht bei Ferrihydroxyd studiert worden, ohne dass doch das Donnansche Membrangleichgewicht berücksichtigt worden ist. Es ist dabei gefunden, dass die Beobachtungen sich mit der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme ausdrücken lassen.

Es ist anzunehmen, dass sich eine Theorie dieser Phänomene rein elektrostatisch aufstellen lässt, die wesentlich mehr leistet, als die Adsorptionsisotherme. Dabei hat man natürlich das von Debye[3]) in seinen neueren Arbeiten über starke Elektrolyte entwickelte Verfahren anzuwenden.

Gerade weil es sich hier um die Anordnung vieler kleinen Ionen um einige wenige grosse handelt, wird es in diesem Falle besonders sicher erlaubt sein, die elektrische Ladung der Ionen als kontinuierlich verteilt zu betrachten. Für die Möglichkeit einer solchen elektrostatischen Theorie spricht erstens, dass Nitrationen und Chlorionen annähernd gleich stark adsorbiert werden, und zweitens dass die zweifach geladenen Sulfationen bedeutend stärker als die einwertigen Nitrat- und Chlorionen und die vierfach geladenen Ferrocyanidionen so stark adsorbiert werden, dass die Adsorption praktisch vollständig zu sein scheint.

Es hat sich bekanntlich als unmöglich herausgestellt, die Leitfähigkeit, die Aktivität und die osmotischen Wirkungen der Ionen eines starken Elektrolyten durch einen einzigen Dissoziationsgrad auszudrücken. Nach den neueren Anschauungen der starken Elektrolyte rechnet man mit voneinander verschiedenen Koeffizienten für diese Grössen[4]).

In ganz ähnlicher Weise wird es sich sicher auch als unzulänglich zeigen, die Ionenadsorptionsverhältnisse durch eine scharfe Teilung der Ionen in freie und in adsorbierte zu beschreiben. Die Adsorption zu den Kolloidionen wird auf die Leitfähigkeit, die Aktivität und die

[1]) Loc. cit.
[2]) Kolloidchemische Beihefte **3**. 85 (1911).
[3]) Physik. Zeitschr. **24**, 185, 305 (1923).
[4]) Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 321 (1908).

osmotische Wirkung der Ionen nicht gleich stark erniedrigend wirken. Dadurch lässt sich wahrscheinlich die fehlende Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den aus dem osmotischen Druck berechneten Membranpotentialen erklären.

Nach einer elektrostatischen Theorie werden die Adsorptionsphänomene hauptsächlich durch Ladung und Durchmesser der kolloiden Partikeln bestimmt. Nur in zweiter Reihe macht sich die Lage der Ladungen in den Kolloidionen und in den adsorbierten Ionen geltend. Die Theorie des Chromihydroxydkolloids würde sich durch eine solche elektrostatische Theorie der Adsorption in schönster Weise abrunden. Es würde möglich sein, aus Messungen osmotischer Drucke von Lösungen bekannter Zusammensetzung Masse, Ladung und Durchmesser der Kolloidpartikeln zu berechnen, und umgekehrt würde es mit Kenntnis der Masse, Ladung und Durchmesser der Partikeln möglich sein, den osmotischen Druck für alle Konzentrationen von Kolloid und dialysierenden Elektrolyt zu berechnen.

Bei der Ausführung dieser Arbeit hat mir Dr. C. Faurholt bei mehreren Gelegenheiten ausgezeichnet geholfen. Ich bitte ihn hierfür meinen besten Dank entgegenzunehmen.

Zusammenfassung.

1. Es ist möglich, ein in schwach saurer Lösung jahrelang unveränderliches kolloides Chromihydroxyd darzustellen.

2. Der osmotische Druck eines solchen Chromihydroxyds ist bei verschiedenen Chromkonzentrationen und gegen verschiedene Elektrolytlösungen gemessen worden.

3. Die Gesetze des osmotischen Druckes von Kolloid-Ionen mit konstanter elektrischer Ladung sind entwickelt worden, und es ist gezeigt worden, dass das Verhalten des Chromihydroxyds annähernd diesen Gesetzen entspricht. Aus den osmotischen Messungen ist berechnet worden, dass die Kolloidpartikeln des untersuchten Chromihydroxyds durchschnittlich etwa 1000 Chromatome und 30 freie Ladungen enthalten.

4. Messungen von Membranpotentialen zeigten, dass der nach Donnans Theorie geforderte Zusammenhang zwischen Membranpotential und äusseren und inneren Ionenaktivitäten vorhanden war. Dagegen waren die Potentialwerte, die sich nach einer elementaren

Theorie aus den osmotischen Drucken berechnen liessen, anderthalb bis zweimal kleiner als die beobachteten.

5. Die Menge der an den Kolloidpartikeln adsorbierten Anionen (namentlich Chlorionen) sind bestimmt worden, und aus der Summe der adsorbierten Ionen und der freien Ladungen ist die Gesamtladung der Kolloidpartikeln zu etwa 240 berechnet.

6. Bei der Ausflockung mit mehrwertigen Anionen war die Fällungszone eng und wohl definiert (recht unabhängig von der Zeit). Die zur vollständigen Ausflockung notwendigen Mengen von Ferrocyanid-Ionen entsprachen genau der Gesamtladung des Kolloids. Von den zweiwertigen Sulfat-Ionen wurde etwas mehr verbraucht.

Eine Aufstellung des periodischen Systems.

Von

Wilh. Palmaer.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 4. 24.)

Es mag wohl etwas gewagt erscheinen, mit einer neuen Aufstellung des periodischen Systems hervorzutreten, da einerseits eine Fülle von Vorschlägen schon vorliegen und andererseits die theoretische sogenannte Atomphysik fortwährend Gegenstand reger Arbeit ist. Die Gründe, die mich bewogen haben, einige Gesichtspunkte vorzulegen, die bisher fast nur und dies auch nur teilweise in schwedischer Sprache veröffentlicht worden sind, sind aber die folgenden. Alle bisherigen Vorschläge zur Aufstellung des Systems werden wohl allgemein, auch von ihren Urhebern, als mehr oder weniger unvollkommen betrachtet und das gilt nach meiner eigenen Meinung auch von der unten mitgeteilten Aufstellung, die indes einen Fortschritt mitzubringen beansprucht, hauptsächlich weil die seltenen Erden in einer zur Zeit wenigstens annehmbaren Weise eingeordnet worden sind, während diese Elemente sonst in ganz unbefriedigender Weise eingereiht oder einfach ausserhalb des Systems gesetzt werden. Des weiteren glaube ich, dass es nützlich sein wird, in der Diskussion betreffend der Atomphysik chemische Gesichtspunkte hervorzuheben.

Über die Länge der verschiedenen Perioden.

Seitdem es durch die theoretischen und experimentellen Arbeiten von Rutherford und Moseley über die Kernladungen und Ordnungszahlen als sehr sicher begründet betrachtet werden muss, dass die Anzahl der Elemente, bis Uran einschliesslich, 92, weder weniger noch mehr beträgt, habe ich, hiervon ausgehend, im Jahre 1917 auf eine

einfache und, wie es mir scheint, sehr wichtige Gesetzmässigkeit betreffend der Anzahl der Elemente in den verschiedenen Perioden aufmerksam gemacht und zwar in einer bis jetzt nur in schwedischer Sprache veröffentlichten Arbeit[1]). Ich will nur in aller Kürze referieren, was in dieser Arbeit gesagt wurde, weil ein Teil davon, obwohl damals neu, im Laufe der Zeit auch von anderen geäussert worden ist und wohl auch ziemlich allgemein Anerkennung gefunden hat.

Ich bin davon ausgegangen, dass einerseits die Edelgase als Endpunkte der horizontalen Reihen des Systems betrachtet werden sollen — was wohl nunmehr kaum ausführlich begründet zu werden braucht — und andererseits der Wasserstoff an die Spitze der ersten vertikalen Reihe, d. h. an die Spitze der Alkalimetalle zu stellen ist.

Die Gründe, weshalb ich mich der letztgenannten Anschauung angeschlossen habe, sind folgende. Bisweilen wurde früher Wasserstoff an die Spitze der Halogene gestellt; dagegen spricht aber der schwerwiegende Grund, dass Wasserstoff einwertige Kationen bildet, und da andererseits durch die erwähnte Anordnung wohl überhaupt nichts gewonnen wird, so erscheint es richtig, dass sie wohl nunmehr ziemlich allgemein verlassen worden ist. Öfters kommt aber noch vor, dass die Edelgase als Anfangspunkte der horizontalen Reihen betrachtet werden und dass der Wasserstoff in einer Periode für sich oder ausserhalb des Systems gestellt wird, wie die seltenen Erden. Der erste Ausweg widerspricht aber der jetzt zu besprechenden Gesetzmässigkeit und der zweite ist offenbar nicht befriedigend. Es kommt auch vor, dass der Wasserstoff sozusagen als erster Repräsentant sowohl der Alkalimetalle wie der Halogene bezeichnet wird, z. B. in der von Bohr benutzten Modifikation der Aufstellung von J. Thomsen, die ja sonst viele Vorzüge aufweist[2]). Dies dürfte jedoch so ziemlich gleichbedeutend sein mit der Versetzung des Wasserstoffs ausserhalb des Systems.

Es erschien mir daher richtig, den Wasserstoff an die Spitze der Alkalimetalle zu stellen. Hiergegen kann wohl in der Tat nur eingewendet werden, dass der flüssige oder feste Wasserstoff nicht metallische Eigenschaften besitzt. Aber ähnliche Einwände können erhoben werden gegen die Plazierung mehrerer Anfänger der vertikalen Reihen, besonders des Stickstoffs, es sei denn, dass man den Stickstoff an die

[1]) Svensk Kemisk Tidskrift, **29**, 88—101 (1917). Das betreffende Heft erschien am 15. Februar 1917 und die Arbeit wurde am 25. Januar desselben Jahres in einer Sitzung der Kemistsamfundet (chemischen Gesellschaft) in Stockholm vorgetragen.

[2]) Vgl. z. B. v. Hevesy, Ber. d. d. chem. Ges. **55**, 1510 (1923).

Spitze von *P*, *As*, *Sb*, *Bi* stellt, wie bisher meistens üblich, oder wie ich es unten tun werde, an die Spitze von *P*, *V*, *Nb*, *Ta*, *Pa*, obwohl die letztgenannte Aufstellung nach meiner Meinung auch in dieser Beziehung etwas vorteilhafter ist.

Von diesen Voraussetzungen ausgehend gelangte ich zur folgenden Übersicht der Anzahl der Mitglieder der verschiedenen Perioden des Systems:

	Anzahl Elemente	Vorgeschlagene Bezeichnung der Perioden
H—*He*	$2 = 2 \cdot 1^2$	sehr kurze Periode
Li—*Ne*	$8 = 2 \cdot 2^2$	erste „ „
Na—*A*	$8 = 2 \cdot 2^2$	zweite „ „
K—*Kr*	$18 = 2 \cdot 3^2$	erste lange „
Rb—*Xe*	$18 = 2 \cdot 3^2$	zweite „ „
Cs—*Nt*	$32 = 2 \cdot 4^2$	erste sehr lange Periode
87—*U*...	5...$(32 = 2 \cdot 4^2)$	Anfang der zweiten sehr langen Periode

Nachdem ich in der erwähnten Arbeit hervorgehoben habe, dass durch Rutherford und Moseley Klarheit über die Anzahl der seltenen Erden gewonnen worden zu sein scheint, dass die Ordnungszahlen es verbieten, anzunehmen, dass die Reihe *Cs*—*Nt* $2 \cdot 18 = 36$ statt 32 Elemente einschliessen sollte, also aus zwei von den früher angenommenen langen Perioden bestehen sollte (wobei ausserdem noch ein Halogen, ein Edelgas und ein Alkalimetall zwischen *Cs* und *Nt* zu entdecken seien) und dass also durch die Ordnungszahlen die Annahme eines neuen Typus von Perioden — die sehr langen — hervorgezwungen wird, habe ich geäussert [1]):

„Man dürfte daher vielmehr annehmen müssen, dass *Cs*—*Nt* eine „sehr lange Periode" mit 32 Mitgliedern bildet. Mit dem unbekannten Alkalimetall Nr. 87 fängt dann wahrscheinlich eine neue, sehr lange Periode an, die indes mit Nr. 92 *U* plötzlich beendet wird, weil man da etwa an die obere Grenze der Grösse der Atome gelangt ist, wo der Zerfall der Atome (radioaktive Stoffe) beginnt.

Nach diesem sollte man, statt der bisher angenommenen zwei Periodentypen, kurzen und langen, deren vier aufstellen müssen: eine sehr kurze, zwei kurze, zwei lange und eine sehr lange, sowie der anfängliche Teil noch einer Periode letzter Art. Die Anzahl der Elemente, welche diese vier Arten von Perioden bilden, sind bzw.:

2; 8, 8; 18, 18; 32 (32).

[1]) Svensk Kemisk Tidskrift **29**, 99 (1917).

Diese Zahlen gehorchen einer einfachen Gesetzmässigkeit, die ihrerseits als eine Stütze für die Zweckmässigkeit der Einteilung angeführt werden kann. Die Zahlen 2, 8, 18 und 32 können ja nämlich so geschrieben werden:

$$2 \cdot 1^2;\quad 2 \cdot 2^2;\quad 2 \cdot 3^2;\quad 2 \cdot 4^2$$

oder allgemein:

$$2 \cdot n^2,$$

wo $n = 1, 2, 3$ oder 4. (Dass n nicht grösser als 4 werden kann, beruht ja darauf, dass die Grösse der Atome eine Grenze hat.)"

Betreffend der zuletzt berührten Frage[1]) habe ich in einem in schwedischer Sprache abgefassten Referat über einen Vortrag in Kopenhagen am 1. September 1920 noch geäussert[2]):

„Man ist beim Uran offenbar an oder nahe an der oberen Grenze der Grösse der Atome angelangt und wenn ein Element mit höherem Atomgewicht als Uran entdeckt werden sollte, würde es sich wahrscheinlich in hohem Grade radioaktiv, d. h. unbeständig zeigen, wie *Th* und *U*."

Die von mir gefundene Gesetzmässigkeit unterscheidet sich prinzipiell von der von Rydberg, dem wir ja die fundamentale Idee der Ordnungszahlen verdanken, nachgesuchten, indem Rydberg die von den Chemikern gewöhnlich als Perioden bezeichneten Gruppen als halbe Gruppen betrachtet[3]). Er bekommt also für seine zweite, dritte und vierte grosse Gruppe die folgende Anzahl von Elementen:

Gruppen	Anzahl der Elemente
G_2	$8 + 8 = 16 = 4^2$
G_3	$18 + 18 = 36 = 6^2$
G_4	$32 + 32 = 64 = 8^2$

Hierdurch wird er dazu geführt, der Gruppe G_1 (H—He) vier Elemente ($4 = 2^2$) zuzuschreiben und also zwei Elemente (Coronium und Nebulium) zwischen H und He anzunehmen. Eine solche Annahme erscheint ja jetzt nicht mehr zulässig, wozu kommt, dass das System von Rydberg einen Chemiker wohl nicht zufrieden stellen kann.

[1]) Eine ähnliche Aussprache betreffend der oberen Grenze der Grösse der Atome ist später von Sommerfeld gemacht worden. „Atombau und Spektrallinien", 1. Aufl., S. 41 (1919). Vielleicht ist diese Ansicht auch früher als von mir im Druck ausgesprochen worden.

[2]) „Det nordiske H. C. Örsted möde i Köbenhavn 1920", S. 125 (Kopenhagen 1921).

[3]) Lunds Universitets Årsskrift, Jahrg. 1913, Nr. 18, 41 S.; Phil. Mag. [6] **28**, 144—149 (1914).

Die obige, von mir im Jahre 1917 gefundene Gesetzmässigkeit betreffend der Anzahl der Elemente in den verschiedenen Perioden ist später, ohne Kenntnis meiner in schwedischer Sprache erschienenen Arbeit, auch von Sommerfeld[1]) gefunden worden; dieser Forscher geht aber auf die Bedeutung der Gesetzmässigkeit nicht näher ein.

Die Bedeutung der in Rede stehenden Gesetzmässigkeit liegt nach meiner Ansicht vor allem darin, dass die Anzahl der zu jeder Periode gehörigen Elemente festgelegt wird.

Eine mehr bescheidene aber doch wertvolle Bedeutung hat die Gesetzmässigkeit nach meiner Meinung darin, dass sie den Überblick des ganzen Systems ungemein erleichtert und leicht im Gedächtnis behalten werden kann.

Wichtiger ist folgendes, wie ich im Jahre 1920 betont habe[1]). Man muss offenbar schliessen, dass Elemente mit $2 \cdot n^2$ Elektronen bzw. Kernladungen ($n = 1, 2, 3$ oder 4) bzw., wenn $n = 2, 3$ oder 4, auch mit doppelt so vielen Elektronen aussergewöhnlich stabile Konfigurationen sind, die geringe Tendenz zur Ionenbildung bzw. geringe chemische Verwandtschaft aufweisen (Edelgase).

Ferner zeigt die quadratische Form der Gesetzmässigkeit, wie ich auch im Jahre 1920 hervorgehoben habe[2]), mit Bestimmtheit darauf hin, dass die Bahnen der Elektronen auf Flächen, und nicht in einer Ebene verteilt sind, was ja auch an und für sich äusserst wahrscheinlich erscheint. In dieser Beziehung möchte ich erinnern, dass es allerdings ein reguläres Polyeder mit 8 Ecken (der Würfel) gibt, aber keines mit 18 oder 32 Ecken.

Die jetzt besprochene Gesetzmässigkeit, betreffend der Länge der Perioden, die als „die quadratische Regel“ bezeichnet werden mag, muss nach meiner Ansicht als ein Hauptgesichtspunkt bei der Aufstellung des periodischen Systems betrachtet werden.

[1]) „Atombau und Spektrallinien“, 1. Aufl., S. 57 (1919); 2. Aufl., S. 55 (1921). — Dagegen beruht es auf einem Missverständnis, wenn die genannte Regel Rydberg zugeschrieben wird, wie dies bisweilen geschieht. In Lunds Universitets Årsskrift, N. F., Abt. 9, Bd. **9**, Nr. 18, S. 5 äussert Rydberg: „Es ist aber wohl bekannt, dass neben 8 und 18 auch die Zahl 2 im Systeme der Grundstoffe eine grosse Rolle spielt, indem man längst von ungeraden und geraden Grundstoffen gesprochen hat und eine meist sehr auffallende Periode der Länge 2 beobachten kann. Ich habe auch schon früher (Elektron, der erste Grundstoff, Lund 1906, S. 11) darauf hingewiesen, dass diese drei Zahlen in der Form $2 = 2 \cdot 1^2$; $8 = 2 \cdot 2^2$ und $18 = 2 \cdot 3^2$ geschrieben werden können. Die Fortsetzung wäre $2 \cdot 4^2 = 32$; $2 \cdot 5^2 = 50$ usw.“ Bei der Aufstellung des Systems hält aber Rydberg an seiner oben referierten Auffassung fest. — Nebenbei sei bemerkt, dass die jetzt zitierten Äusserungen von Rydberg im Jahre 1917 mir noch unbekannt waren.

[2]) „Det nordiske H. C. Örsted möde i Köbenhavn“ **1920**, S. 126 (1921).

Die Abhängigkeit der Normalpotentiale der Elemente von den Ordnungszahlen.

Als einen zweiten Hauptgesichtspunkt bei der Aufstellung des Systems betrachte ich die Abhängigkeit der Normalpotentiale (elektrolytische Potentiale) der Elemente von den Ordnungszahlen.

Schon vor mehreren Jahren habe ich darauf hingewiesen, dass die Normalpotentiale, welche für alle chemischen Umsetzungen, an denen sich Elemente beteiligen, massgebend sind, zur Zeit als das beste Mass der chemischen Verwandtschaft der Elemente betrachtet werden dürfen und auf die bedeutungsvollen Beziehungen zwischen den Normalpotentialen und den Atomgewichten der Elemente hingewiesen [1]); die Bedeutung der Ordnungszahlen war damals noch nicht allgemein erkannt.

In der oben erwähnten Arbeit in Svensk Kemisk Tidskrift 1917 bin ich auf diese Frage zurückgekommen. Ich konnte dann einige in der Zwischenzeit ausgeführten neuen, direkten Bestimmungen von Normalpotentialen benutzen und die Ordnungszahlen statt der Atomgewichte als unabhängige Variable einführen.

Es liegt nunmehr ein nicht unwesentlich reicheres Material vor als im Jahre 1912 und ich möchte daher eine Zusammenstellung der jetzt von mir benutzten Werte der Normalpotentiale vorlegen (Tabelle 1). Die Werte sind geholt aus der grundlegenden Zusammenstellung von Wilsmore [2]), aus der bekannten Monographie von Abegg, Auerbach und Luther [3]) (in der Tabelle 1 als „Monogr." bezeichnet) und ferner, betreffend *Li*, *Na*, *K*, *Ca*, *Sr*, *Ba* aus der Arbeit von Neumann und Bergve [4]) und, betreffend *Ce* aus einer Arbeit von K. Holm-

[1]) Nernst-Festschrift, Verlag von W. Knapp 1912, S. 332—340. — Ich möchte bemerken, dass ich nachher gefunden habe, dass Abegg — Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 367 (1904) — in anderer Weise den Zusammenhang zwischen Elektroaffinität und Atomgewicht graphisch dargestellt hatte, ohne jedoch weitgehendere Schlüsse daraus zu ziehen, welche auch bei der gewählten Darstellungsweise nicht ins Auge springen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 318 (1900).

[3]) Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wässerigen Elektrolyten. Abhandl. d. d. Bunsen-Ges. Nr. 5 (1911). Erstes Ergänzungsheft 1915.

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 160 (1915). Die dort angegebenen Werte habe ich umgerechnet, indem ich die Normalpotentiale nach der Wasserstoffskala für *Cl*, *Br*, *J* bzw. gleich 1·36, 1·08 und 0·54 (statt 1·33, 0·993, 0·53 bei Neumann und Bergve) gesetzt habe. Die Werte von Neumann and Bergve sind umgerechnet auf gewöhnliche Temperatur aus Werten, die mit Schmelzen erhalten sind, so dass sie sehr wahrscheinlich nicht genau normalen Ionenkonzentrationen entsprechen, aber doch der Wahrheit bedeutend näher kommen dürfen als die früheren rohen Schätzungen aus den Reaktionswärmen.

berg [1]). Die Werte der absoluten Potentiale sind berechnet mit Hilfe des von mir gefundenen Wertes des absoluten Potentials der Dezinormalkalomelelektrode (+ 0·573 Volt) [2]), wonach das absolute Potential der Wasserstoffelektrode + 0·236 oder abgerundet + 0·24 Volt beträgt. In der Tabelle 1 ist der Wert für Fluor, der nur von rohen Schätzungen mit Hilfe der Reaktionswärmen herrührt, zwischen Klammer gesetzt. Ein Fragezeichen gibt an, dass der Wert zwar direkt gemessen worden ist, dass aber entweder die Messung oder die Berechnungsweise weniger sicher ist als bei den übrigen. Ein Ausrufungszeichen steht bei den Elementen, aus denen reine leitende Elektroden nicht hergestellt werden können (*H*, *O* und die Halogene). Der Wert für Sauerstoff bezieht sich auf eine Lösung, die 1 Grammion OH' (nicht O'') pro Liter enthält. Für die Metalle *Mn*, *Cr*, *Fe*, *Tl*, *Co*, *Ni*, *Pb*, *Sn*, *Sb*, *Bi*, *Ce*, *As*, *Cu*, *Hg*, *Pd*, *Au*, die verschiedene Atomwerte zeigen können, entsprechen die Zahlen dem niedrigsten Atomwert, also 1 für *Tl*, *Cu*, *Hg*, *Au*, 3 für *Ce*, *Sb*, *Bi*, *As* und 2 für die übrigen. Für Platin ist jedoch der Wert für $Pt \mid 1$ norm. Pt'''' aufgeführt, weil $Pt \mid 1$ norm. Pt'' noch unbekannt ist. Aus ähnlichen Gründen ist für Indium der Wert von $Jn \mid 1$ norm. Jn''' aufgeführt. Ob es richtiger wäre, in dieser Beziehung anders zu verfahren, lässt sich zur Zeit wohl kaum beurteilen und überhaupt auch nicht machen.

Zu diesen Unsicherheiten kommt noch der Einfluss der Temperatur, weil nach Neumann und Bergve (a. a. O.), die Kurven, die die Abhängigkeit der Zersetzungsspannungen verschiedener Salze von der Temperatur wiedergeben, sich sogar schneiden können, wobei allerdings bei den Untersuchungen von Neumann und Bergve die Änderungen der Ionenkonzentrationen mit der Temperatur mitspielen können. Trotz dieser Unsicherheiten, die eine exaktere Messung und vielleicht auch eine bessere Definition der chemischen Verwandtschaft der Elemente als sehr erwünscht erscheinen lassen, können doch aus den Beziehungen zwischen Normalpotentialen laut Tabelle 1 und den Ordnungszahlen wichtige Schlüsse gezogen werden, wenn eine graphische Darstellung zu Hilfe gezogen wird (Fig. 1).

---

[1]) Arkiv för Kemi (Akad. d. Wiss., Stockholm) **1**, 1 (1903). Die dort angegebenen Werte für *La* und *Th* erscheinen bei näherer Überlegung als wahrscheinlich nicht richtig, weshalb ich sie diesmal nicht mitgenommen habe.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 129 (1907). Leider ist es ja noch nicht gelungen, eine zweite Methode zu finden, wodurch der von mir gefundene Wert kontrolliert werden könnte, aber andererseits sind bis jetzt keine schwerwiegenden Einwände gegen meine Methode erhoben worden.

Tabelle 1. Normalpotentiale in Volt.

Metalle	Angabe von	Wasserstoff-potential = 0	Absolutes Potential
K	Neumann u. Bergve	− 2·56	− 2·32
Na	„	− 2·39	− 2·15
Ba	„	− 2·2 ?	− 2·0 ?
Sr	„	− 2·07	− 1·83
Li	„	− 2·0	− 1·8
Ca	„	− 1·88	− 1·64
Mg	Monogr.	− 1·55	− 1·31
Al	Wilsmore	− 1·28 ?	− 1·04 ?
Mn	Monogr.	− 1·0 ?	− 0·8 ?
Zn	„	− 0·76	− 0·52
Cr	„	− 0·6 ?	− 0·4 ?
Fe	„	− 0·43	− 0·19
Jn	„	− 0·35 ?	− 0·21 ?
Cd	„	− 0·40	− 0·16
Tl	„	− 0·33	− 0·09
Co	„	− 0·29 ?	− 0·05 ?
Ni	„	− 0·22 ?	+ 0·02 ?
Pb	„	− 0·12	+ 0·12
Sn	„	− 0·10	+ 0·14
H	„	− 0·0 !	+ 0·24 !
Sb	„	+ 0·1 ?	+ 0·3 ?
Bi	„	+ 0·2 ?	+ 0·4 ?
Ce	K. Holmberg	+ 0·24 ?	+ 0·48 ?
As	Monogr.	+ 0·3 ?	+ 0·5 ?
Cu	„	+ 0·52	+ 0·76
Hg	„	+ 0·80	+ 1·04
Ag	„	+ 0·80	+ 1·04
Pd	„	+ 0·82 ?	+ 1·06 ?
Pt	Wilsmore	+ 0·86 ?	+ 1·10 ?
Au	Monogr.	+ 1·5 ?	+ 1·7 ?
Metalloide:			
F	Monogr.	(+ 1·9)	(+ 2·1)
Cl	„	+ 1·36 !	+ 1·60 !
Br	„	+ 1·08 !	+ 1·32 !
J	„	+ 0·54 !	+ 0·78 !
O	„	+ 0·41 !	+ 0·65 !
S	„	− 0·55	− 0·31

In der Fig. 1 sind die Ordnungszahlen als Abszissen eingetragen, während die Ordinaten die absoluten Normalpotentiale darstellen. (Wenn man von dem Wert Null für das Wasserstoffpotential ausgeht,

wird dies nur eine Parallelverschiebung der Abszissenachse um 0·24 herbeiführen, was in diesem Zusammenhang ohne Belang ist). In der Figur sind des weiteren Kurven statt gerade, gebrochene Linien eingetragen, trotzdem es sich um eine Funktion einer diskontinuierlichen Variablen handelt. Ich habe dies getan, einerseits weil die Normalpotentiale für zahlreiche Elemente noch unbekannt sind und andererseits weil es durch die graphische Darstellung wahrscheinlich wird, dass gewisse von den in Tabelle 1 mit Fragezeichen versehenen Werten tatsächlich bedeutend fehlerhaft sind (vgl. z. B. *Cr* und *Mn* in Fig. 1).

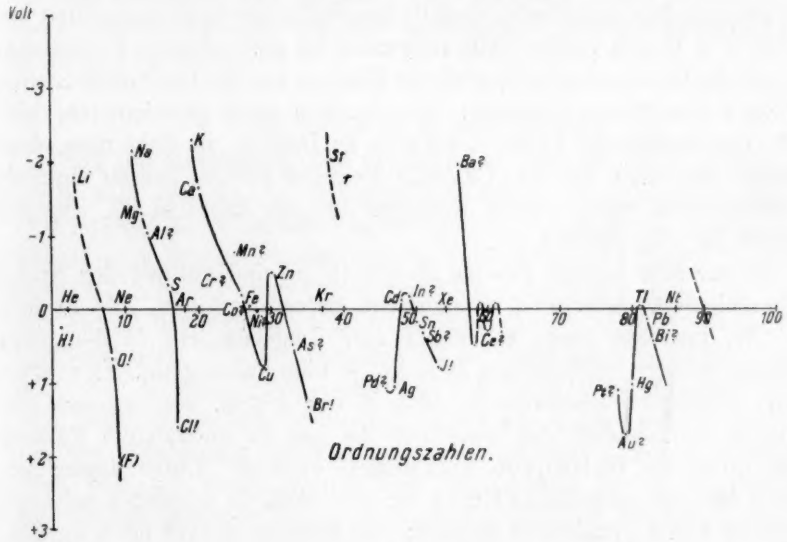


Fig. 1.

Oberhalb der Abszissenachse kommen positive Elemente mit hohem elektrolytischen Lösungsdruck und negative Elemente mit schwachem Lösungsdruck (Schwefel). Unterhalb der Abszissenachse kommen positive Elemente mit kleinem Lösungsdruck sowie Metalloide mit grossem Lösungsdruck (*O*, *F*, *Cl*, *Br* und *J*). Als ein Mangel der gewählten Darstellungsweise kann allerdings der Umstand betrachtet werden, dass man nicht ersehen kann, ob ein Element positive oder negative Ionen bildet. Wenn man als Ordinaten die Lösungsdrucke selbst (P), oder vielmehr, weil dies praktisch unausführbar ist, $\sqrt[n]{P}$ einträgt, könnte man offenbar in der graphischen Darstellung die Kationen- und die Anionenbildner trennen.

An gewissen Stellen der Fig. 1, wo direkte Messungen noch fehlen, ist durch gestrichelte Linien der mutmassliche Verlauf der Kurve angegeben worden. Über den vermuteten Gang der Kurve bei den nach *Ce* folgenden seltenen Erden (vgl. Fig. 1) wird weiter unten die Rede sein.

Ein Blick auf die Figur ergibt sofort die ausgeprägte Periodizität der Normalpotentiale, indem diese von hohen negativen Werten für die stark positiven Metalle in grosse positive Werte für die stark negativen Metalloide übergeht. Die Form der Kurven erinnert für die zwei kurzen Perioden (*Li—F* und *Na—Cl*) etwas an die einfache Kotangentenfunktion[1]); innerhalb der zwei langen und der ersten sehr langen Periode tritt aber zunächst eine doppelte Periodizität hervor; die hierdurch hervorgerufenen Maxima und Minima beanspruchen ein ganz besonderes Interesse. Um bei den nicht gestrichelten, also nicht hypothetischen Teilen der Kurve zu bleiben, so sieht man, dass Maxima auftreten bei *Zn*, *Cd* (oder vielmehr bei *Jn*, dessen Normalpotential doch wenig sicher bestimmt worden ist) und *Tl*, dagegen Minima bei *Cu*, *Ag* und *Au*.

In der sehr kurzen Periode *H—He* ist ja eine Faltung der Kurve ausgeschlossen. Aber auch in den zwei kurzen Perioden, *Li—Ne* und *Na—Ar*, kommen keine Faltungen vor. Dagegen tritt in den zwei grossen Perioden, *K—Kr* und *Rb—Xe*, je eine Faltung auf. Es scheint dann naheliegend anzunehmen, dass in der ersten, sehr grossen Periode *Cs—Nt*, ausser der zwischen *Au* und *Tl* auftretende Faltung noch mehrere Faltungen vorkommen können. Unter dieser Annahme ist eine gestrichelte Kurve für den nach *Ce* folgenden seltenen Erden in Fig. 1 gezeichnet worden; ich komme hierauf noch zurück.

Schliesslich scheint es von grossem Interesse zu sein, dass die Kurven beim plötzlichen Übergang von den stärksten negativen Elementen (*F*, *Cl*, *Br*, *J*) zu den stärksten positiven (*Na*, *K*, *Rb*, *Cs*) wenigstens scheinbar diskontuierlich werden, wie z. B. die Kotangentenfunktion für jedes Multipel des Winkelwertes π von $-\infty$ zu $+\infty$ umschlägt. Eben an den Diskontinuitätsstellen haben die Edelgase ihre Plätze (vgl. Fig. 1). Wenn wirkliche Diskontinuität vorliegen sollte, würde ja die Affinität an den entsprechenden Punkten keinen bestimmten Wert besitzen, was damit übereinstimmt, dass man bis jetzt keine Verbindungen der Edelgase hat darstellen können. Man kann sich auch so ausdrücken, dass die obige graphische Darstellung

[1]) In der Nernst-Festschrift S. 337 ist irrtümlicherweise „Tangentenfunktion" geschrieben.

eine Stütze liefert für die Auffassung, dass die Edelgase nicht direkt, sondern erst nach Transformation in andere Elemente, in chemische Verbindungen übergeführt werden können.

Schliesslich wird ja die Auffassung, dass die Edelgase die verschiedenen Perioden des Systems abgrenzen durch diese graphische Darstellung kräftig gestützt [1]).

Die Wertigkeit der Elemente.

Als dritte Richtschnur bei der Aufstellung des Systems betrachte ich die Wertigkeit der Elemente (am nächsten gegen Sauerstoff); in dieser Beziehung bin ich im allgemeinen den gewöhnlichen Vorstellungen gefolgt.

Die Aufstellung des Systems.

Bei der Aufstellung des periodischen Systems, die ich jetzt darlegen will, bin ich selbstverständlich davon ausgegangen, dass die Reihenfolge der Elemente durch die Ordnungszahlen bestimmt ist. Ferner gehe ich davon aus, dass jede Periode mit einem Alkalimetall (bzw. Wasserstoff) anfangen und mit einem Edelgase enden soll, wobei die Anzahl der Mitglieder jeder Periode durch die quadratische Regel bestimmt wird. Des weiteren soll die Aufstellung der vertikalen Reihen, d. h. der Gruppen, sich nach der Wertigkeit der Elemente richten und dabei verwandte (homologe) Elemente untereinander kommen; bei der Einordnung der Elemente wird Rücksicht darauf genommen, dass, weil die Kurve, welche die Abhängigkeit der chemischen Verwandtschaft (elektrolytischen Normalpotentiale) von den Ordnungszahlen darstellt, in der ersten sehr kurzen und in den zwei kurzen Perioden keine Faltung aufweist (einfache Periodizität), in den zwei grossen

[1]) Hackh, Amer. Journ. of Science (4) **46**, 481—501 (1918), hat später als ich eine graphische Darstellung derselben Art gegeben. Dabei zitiert er allerdings meine Arbeit in der Nernst-Festschrift, aber nur in der Weise, dass er sagt, dass er einige Zahlenangaben dort geholt habe — nicht aber den Gedanken. Was für Zahlenangaben Herr Hackh von mir geholt hat, ist übrigens nicht verständlich, da ich in der Nernst-Festschrift die Werte für *La*, *Th* und *Ce* nicht mitgenommen habe, sondern erst in meiner Arbeit von 1917. Vielleicht ist auch diese Arbeit Herrn Hackh bekannt gewesen? Die Werte für weitere 21 Elemente, die in Tabelle 1 wegen Mangel an Kenntnissen nicht aufgenommen sind, hat Hackh einfach konstruiert. Hackh zeichnet gerade Striche statt Kurven (wie ich teilweise in der Nernst-Festschrift) und plaziert die Edelgase etwas unterhalb der Halogene. Im Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1023—1026 (1918) legt Hackh wiederum die graphische Darstellung vor; diesmal wird aber weder, wovon der Gedanke noch die Zahlenangaben stammen, angegeben.

Perioden aber je eine Faltung (doppelte Periodizität), in den sehr grossen Perioden mehrere Faltungen (mehrfache Periodizität) auf dieser Kurve angenommen werden darf. Schliesslich sind die Gruppen — wie es gebräuchlich und auch notwendig ist — in Haupt- und Nebenuntergruppen unterteilt, wobei der durch Fig. 1 dargestellte Zusammenhang zwischen Verwandtschaft und Ordnungszahl in vieler Hinsicht als Leitfaden diente.

Die Aufstellung des Systems, die ich jetzt folgen liess, ist genau dieselbe, welche ich im August 1920 bei der Örsted-Versammlung in Kopenhagen vorgelegt habe[1]), mit Ausnahme von folgenden, durch spätere Entdeckungen veranlassten Umstellungen. Die Stelle 72 wird von *Hf* besetzt, während *Cp* (oder *Lu*)[2]) von der Stelle 72 zu 71 versetzt wird. Letztere Stelle wurde früher durch *Yb* besetzt, welches jetzt zur Stelle 70 bewegt wird. Dort stand früher „*Tm* II", welches jetzt ausgeht, zufolge dessen die Bezeichnung des Elementes 69 *Tm* (statt „*Tm* I") wird.

Die Hauptuntergruppen sind mit *h* und die Nebenuntergruppen mit *n* bezeichnet. Einige der Symbole der seltenen Erdmetalle sind mit einem Sternchen bezeichnet, deren Bedeutung unten angegeben wird (Tabelle 2).

Tabelle 2.

I		II		III		IV		V	VI		VII		VIII				
h	*n*	*h*	*n*	*h*	*n*	*h*	*n*	*n*	*h*	*n*	*h*	*n*	*h*	n_1	n_2	n_3	*h*	
H																	*He*	2
Li		*Be*		*B*		*C*			*N*		*O*		*F*				*Ne*	10
Na		*Mg*		*Al*		*Si*			*P*		*S*		*Cl*				*A*	18
K		*Ca*		*Sc**		*Ti**			*V*	*Cr*		*Mn*		*Fe*	*Co*	*Ni*		
	Cu		*Zn*		*Ga*		*Ge*	*As*			*Se*		*Br*				*Kr*	36
Rb		*Sr*		*Y**		*Zr**			*Nb*	*Mo*		43		*Ru*	*Rh*	*Pd*		
	Ag		*Cd*		*In*		*Sn*	*Sb*			*Te*		*J*				*Xe*	54
Cs		*Ba*		*La**		*Ce**												
				*Pr**		*Nd**												
				61		*Sm*												
				Eu		*Gd*												
				Tb		*Ds*												
				Ho		*Er*												
				Tm		*Yb*												
				Cp		*Hf**			*Ta*	*W*		75		*Os*	*Ir*	*Pt*		
	Au		*Hg*		*Tl*		*Pb*	*Bi*			*Po*		85				*Nt*	86
87		*Ra*		*Ac*		*Th**			*Pa*	*U*								

[1]) In dem früher erwähnten gedruckten Referat ist die Aufstellung nur mit Worten kurz angegeben.

[2]) Ich habe das Symbol *Cp* verwendet, ohne eine eigene Meinung in dem Prioritätsstreit betreffs des Namens dieses Elements aussprechen zu wollen.

Ich werde jetzt einige Einzelheiten der Aufstellung diskutieren.

Haupt- und Nebenuntergruppen. Die Verschiedenheit zwischen Haupt- und Nebenuntergruppen tritt am schärfsten in den Gruppen I und VII hervor und ist in den übrigen Gruppen, besonders III und IV, weniger scharf, wie dies schon früher von anderen vielmals betont worden ist.

In einer Hauptgruppe und in der zugehörigen Nebengruppe scheint sich die Verwandtschaft im allgemeinen in entgegengesetzter Richtung zu ändern, wenn man von niederen zu höheren Ordnungszahlen fortschreitet. Dies ist deutlich ausgeprägt für die Gruppen I und II, für die Hauptuntergruppen in VI und VII sowie für die Nebenuntergruppen in VIII. In den zentralen Gruppen IV und V ist der Unterschied wenig ausgeprägt. Im übrigen kann man die Regel wegen mangelhafter Kenntnis der Verwandtschaft nicht prüfen.

Wie ersichtlich, habe ich in I bis IV die Hauptuntergruppen zuerst aufgeführt und dann die Nebenuntergruppen. Bei V bis VIII habe ich die Ordnung umgekehrt. Dies ist notwendig, da die Edelgase die Endpunkte der Perioden bilden sollen und bringt auch den Vorteil mit sich, dass die ganze Aufstellung mehr symmetrisch wird.

Die seltenen Erden. Wie ersichtlich, sind diese in den Hauptuntergruppen der Gruppen III und IV eingeführt worden. Da einerseits z. B. von v. Hevesy[1]) die Ansicht geäussert worden ist, dass die zu den vierwertigen gerechneten Elemente *Zr*, *Hf*, *Th* nicht zu den seltenen Erden gerechnet werden sollten, ja dass sogar zu den seltenen Erden nur die Elemente 58 *Ce* bis 71 *Cp* gerechnet werden dürfen, und da andererseits andere geäussert haben, dass z. B. *Sc* nicht zu den eigentlichen seltenen Erden gehört — dies Element ist ja in der Tat nebst *Y* auch von v. Hevesy ausgeschlossen worden —, so muss ich hiergegen anführen, dass diese Auffassung wohl kaum von Chemikern als gut begründet betrachtet werden kann. Ich werde meine Auffassung unten in Einzelheiten näher begründen, begnüge mich aber, als allgemeine Motivierung zwei Äusserungen eines Kenners der seltenen Erden, nämlich R. J. Meyer, anzuführen[2]), mit dem ich übereinstimme:

„Zu den seltenen Erden im weiteren Sinne werden häufig auch die Oxyde des Thoriums und Zirkoniums gerechnet. Sie unterscheiden sich von den Gliedern der Cerit- und Ytteriterden dadurch, dass sie ausschliesslich vierwertig auftreten und demgemäss schwächer basi-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **56**, 1503 (1923). In ähnlicher Weise äussert sich auch Bohr, z. B. in seiner Nobelvorlesung (Stockholm, Norstedt & Söhne, 1923, S. 36).

[2]) Abegg-Bodländers Handb. d. anorg. Chemie [III], **1**, 130 (1906).

schen Charakter haben. Immerhin nähert sich aber das Thorium, welches die vierte Gruppe des periodischen Systems als positivstes Element beschliesst, in seinem Gesamtverhalten in hohem Masse den seltenen Erden, so dass es mit ihnen durch zahlreiche Beziehungen verbunden ist. Die Einteilung dieses Handbuches, die sich auf die Stellung der Elemente im periodischen System stützt, bedingt jedoch eine gesonderte Behandlung der vierwertigen Elemente, so dass auf die Chemie des Thoriums in diesem Kapitel nur vergleichsweise Bezug genommen wird. Dagegen wird im Widerspruch zu dem genannten Einteilungsprinzip das Cer, welches in seiner höheren Oxydationsstufe ebenfalls vierwertig auftritt, im Zusammenhange mit den seltenen Erden behandelt, obwohl es im periodischen System, wie das Thorium, der vierten Gruppe angehört. Das Cer steht nämlich zu den übrigen Gliedern der Gruppe der Ceriterden in so überaus naher verwandtschaftlicher Beziehung, dass eine gesonderte Behandlung untunlich erscheint.“ Auf S. 134 schreibt der Verfasser noch: „Im Jahre 1881 beginnen die Arbeiten von Brauner über die Ceriterden zu erscheinen. Sie sind vorwiegend von dem Gesichtspunkte aus unternommen, die Valenzfrage auf chemischem Wege definitiv zu entscheiden und ein Urteil über die Stellung der seltenen Erden im periodischen System der Elemente zu gewinnen. In dieser Richtung sind besonders die Studien über die Fluorverbindungen und das Oxyd des höherwertigen Cers bemerkenswert, die für dessen Stellung in der vierten Gruppe ausschlaggebend waren.“

Ich glaube kaum, dass ernste Bedenken erhoben werden können gegen die Verteilung dieser Elemente unter den Gruppen III und IV, wohl aber gegen die Ausschliessung von *Zr*, *Hf* und *Th* und sogar *Sc*, *Y* und *La* von den seltenen Erdmetallen.

Ich will nun die Gründe kurz besprechen, die die Verteilung der seltenen Erden unter den Gruppen III und IV nach meiner Aufstellung stützen. *Sc* (d. h. Mendelejeffs Ekabor), *Y*, *La* und auch *Pr* dürfen als sehr typische dreiwertige Elemente bezeichnet werden. Der Umstand, dass unbeständige, nicht salzbildende Superoxyde — wahrscheinlich vom Typus MO_2 — von *La* und *Pr* bekannt sind, streitet nicht gegen diese Auffassung. Die übrigen in Gruppe III eingeführten seltenen Erdmetalle, also 61, *Eu*, *Tb*, *Ho*, *Tm*, *Cp*, *Ac* sind wenig untersucht. Was man weiss, ist, dass sie alle wenigstens vorzugsweise dreiwertig sind; nur von *Tb* ist ein unbeständiges Superoxyd bekannt. Die Einordnung der jetzt genannten Elemente in die Gruppe III ist also gut begründet.

Wie steht es denn mit den Gründen für die Einführung der übrigen seltenen Erdmetalle in Gruppe IV? *Zr*, *Hf* und *Th* dürfen wohl als ausgeprägt vierwertig bezeichnet werden, obwohl die Existenz eines Oxydes Zr_2O_3 behauptet wird. *Ce* passt auch gut in diese Gruppe, weil das Cerdioxyd beständige und charakteristische Salze gibt — also im Gegensatz zu seinem Nachfolger, *Pr*. NdO_2 ist auch bekannt, obwohl es wohl bis auf weiteres nicht behauptet werden kann, dass es beständiger ist als PrO_2. Eine Stütze für die Einordnung des *Nd* in Gruppe IV wird indes unten gegeben (Atomvolumen). Von den übrigen Elementen in Gruppe IV, also *Sm*, *Gd*, *Ds*, *Er*, *Yb* sind fast nur Verbindungen der dreiwertigen Stufe bekannt, aber anderseits sind diese Elemente wenig untersucht. Wenn man aber bedenkt, dass den genannten Elementen vierwertige Elemente sowohl vorangehen (*Zr*, *Ce*), wie nachfolgen (*Hf*, *Th*), so erscheint es vielleicht nicht zu gewagt zu hoffen, dass durch eine nähere Untersuchung der wenig bekannten Elemente 61 bis 71 die Aufstellung besser begründet werden wird. Jedenfalls gibt die Aufstellung einen Anlass, diese Fragen näher zu studieren.

In der Aufstellung sind die seltenen Erdmetalle, die besser bekannt sind und deren Eigenschaften als eine gute Stütze für die Aufstellung angeführt werden können, mit einem Sternchen bezeichnet.

Ich habe oben (S. 695) darauf hingewiesen, dass es begründet erscheint, anzunehmen, dass die Normalpotential-Ordnungszahlkurve in der sehr grossen Periode mehrere Faltungen aufweist. Diese Möglichkeit habe ich bei der obigen Aufstellung des Systems in der Weise ausgenutzt, dass ich voraussetze, dass bei den Elementen 57 *La* bis 72 *Hf* solche Faltungen auftreten in der Weise, dass:

$$\varepsilon_{La} > \varepsilon_{Ce} < \varepsilon_{Pr} > \varepsilon_{Nd} < \ldots \text{ usw. bis } 72\ Hf.$$

Das hypothetische, gestrichelte Kurvenstück, das in Fig. 1 nach *Ce* eingelegt worden ist, soll den vermuteten Verlauf für die vier nach *Ce* folgenden Elemente andeuten.

Als experimentelle Begründungen dieser Auffassung können, bei der Mangelhaftigkeit der derzeitigen Kenntnisse der Normalpotentiale, besonders derer der seltenen Erdmetalle, nur zwei Umstände herangezogen werden.

Erstens hat K. Holmberg in seiner oben angeführten Arbeit auch versucht, das Normalpotential des *La* zu bestimmen; das Resultat ist nicht zuverlässig, aber so viel dürfte doch aus der Arbeit geschlossen werden können, dass $\varepsilon_{La} > \varepsilon_{Ce}$ (beide dreiwertig) ist.

Des weiteren kann auch das herangezogen werden, was über die Atomvolumina der seltenen Erdmetalle bekannt ist. Das Atomvolu-

men kann ja schon prinzipiell kaum als ein Mass der chemischen Verwandtschaft angenommen werden, aber abgesehen von den Edelgasen, die sich auf der Atomvolumenkurve nach den Halogenen mit hohen Atomvolumina kontinuierlich einreihen, ändern sich doch Atomvolumina und Verwandtschaft ziemlich gut parallel. Baur[1]) hat die Atomvolumina der Elemente 57 usw. zusammengestellt, insofern als zuverlässige Daten für die Berechnung vorliegen; dies war nur der Fall mit den vier ersten dieser Elemente, d. h. *La*, *Ce*, *Pr*, *Nd* und ich habe bei Durchsicht der seitdem erschienenen Literatur kein neues, verwendbares Material finden können. Das Ergebnis ist:

	Atomvolumen
57 *La*	22·6
58 *Ce*	19·9
59 *Pr*	21·7
60 *Nd*	20·6

genau in Übereinstimmung mit den obigen Auseinandersetzungen. Die Übereinstimmung erstreckt sich auch dahin, dass die zickzackförmigen Änderungen relativ klein sind, wie es auch betreffend der Normalpotentiale zu erwarten ist, und zur besseren Übersicht verweise ich auf eine Zeichnung der Atomvolumenkurve von *Cs* bis *Nd* (Fig. 2).

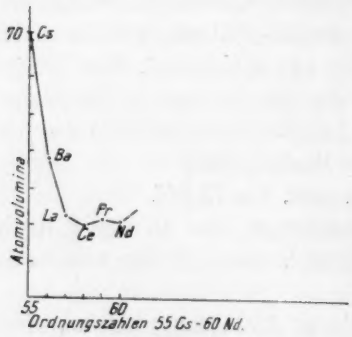


Fig. 2.

Baur nimmt an — was ich mit Interesse konstatiere — dass die Atomvolumenkurve der seltenen Erden auch in der Fortsetzung mit ähnlichen, relativ kleinen, zickzackförmigen Änderungen verläuft (a. a. O. S. 571) und äussert ausserdem: „Die Familie der seltenen Erden besteht aus Zwillingen“ (a. a. O. S. 574), was ja eben als eine Ausdrucksweise meiner jetzt vorgelegten Anschauung betrachtet werden kann. Eine weitere Stütze kann geholt werden aus einer Arbeit von Biltz[2]); dieser Forscher begründet mit Hilfe der Atomvolumina, dass *Ti-Zr-Ce* nahe verwandte Elemente sind.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 569—583 (1911).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **117**, 84—90 (1921).

Zusammenfassend möchte ich betreffs der Aufstellung der seltenen Erden sagen, dass, obwohl keine Stützen dafür aus unseren mangelhaften Kenntnissen betreffs der Elemente 61 bis 71 *Cp* noch geholt werden können, anderseits kaum einige schwerwiegende Gründe dagegen angeführt werden können, während im Gegenteil unsere Kenntnisse betreffend *Sc*, *Y*, *La*, *Pr*, *Ti*, *Zr*, *Ce*, *Nd*, *Hf* und *Th* gute Stützen liefern. Ich hoffe daher, dass dieser erste eigentliche Versuch, die seltenen Erden im System, unter Beibehaltung der dem System eigenen Prinzipien betreffs der Einteilung in Perioden und Gruppen (horizontalen und vertikalen Reihen), einzuordnen als nützlich betrachtet werden möchte.

Es erübrigt sich nur zu erwähnen, dass Renz[1]) im Jahre 1922 (also nach meiner Mitteilung in Kopenhagen 1920) eine Aufstellung des Systems gegeben hat, worin die Elemente 57 *La* bis 71 *La* in einer Reihe untereinander in Gruppe III eingeführt worden sind. Dies ist natürlich nach meiner Meinung viel besser als die anderen Wege, die bisher betreten worden, wobei entweder die seltenen Erden in vielen der vertikalen Gruppen in gerade sinnloser Weise zerstreut oder in einem Klumpen zusammengeführt werden, welcher entweder innerhalb oder ausserhalb der übrigen Aufstellung gesetzt wird, was, wie schon gesagt, nach meiner Ansicht damit gleichbedeutend ist, dass sie beiseite gelassen werden. Dass meine Aufstellung der von Renz gegebenen aber entschieden vorzuziehen ist, glaube ich doch durch die obigen Ausführungen nachgewiesen zu haben.

Die fünfte Gruppe. Hier habe ich, in Widerspruch mit den meistens üblichen Aufstellungen, *As*, *Sb* und *Bi* als Nebenuntergruppe, *N*, *P*, *V*, *Nb*, *Ta* und *Pa* als Hauptuntergruppe aufgeführt. Gegen diese Anordnung spricht allerdings der Umstand, dass Wasserstoffverbindungen von *N*, *P*, *As*, *Sb* und *Bi* bekannt sind, nicht aber von den übrigen hierher gehörigen Elementen. Für die hier benutzte Aufstellung spricht dagegen, teils dass *Vd*, *Nb* und auch *Ta* in bezug auf ihre Fähigkeit mit sehr wechselnder Wertigkeit wirksam zu sein, vielleicht dem Stickstoff mehr ähnlich sind, als *As*, *Sb* und *Bi*, wozu noch kommt, dass die drei letztgenannten Metalle sehr leicht reduzierbar

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **122**, 135—145 (1922). Auseinandersetzungen in etwa derselben Richtung findet man auch bei Grimm, Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 410—413 (1922) sowie bei Harkins und Hall, Zeitschr. f. anorg. Chemie **97**, 202 (1916). Die letztgenannten Autoren lassen den Wasserstoff ausserhalb des Systems und ihre Aufstellung weicht auch in anderen wichtigen Punkten von der hier gegebenen ab.

sind. Auch die Verschiedenheit der Verwandtschaft zum Schwefel, sowie das allgemeine chemische Verhalten (vgl. z. B. das Vorkommen in der Natur) scheint mir dafür zu sprechen, dass *Vd*, *Nb* und *Ta* mit Phosphor näher verwandt sind, als es mit *As*, *Sb* und *Bi* der Fall ist. Doch ist natürlich diese Frage diskutabel.

Die achte Gruppe. In dieser habe ich in obiger Aufstellung, die, wie schon gesagt, mit Ausnahme der Umstellungen unter den seltenen Erden, die durch spätere Erkenntnisse veranlasst sind, mit der von mir im Jahre 1920 vorgelegten übereinstimmt[1]), sowohl die Eisen- und Platingruppen wie die Edelgase untergebracht. Eine starke Motivierung für diese Anordnung hat im selben Jahre Fajans geliefert, und ich erlaube mir deshalb hier seine Worte anzuführen[2]):

„Es führen somit die α-Umwandlungen der Emanationen aus der nullten Gruppe der letzten Horizontalreihe in die sechste der vorletzten, so dass der nullten Gruppe auch der Charakter der achten Gruppe zukommt. Dadurch rechtfertigt sich die aus anderen Gründen von manchen Autoren bereits früher empfohlene, aus der Tabelle 9 zu ersehende Vereinigung der achten und nullten Gruppe."

Man kann es auch so ausdrücken, dass, wenn die Edelgase überhaupt chemisch wirksam wären, so würden sie als achtwertig wirken können.

Der Anfang der zweiten sehr grossen Periode. Als eine Anomalie, die z. Z. nicht begründet oder erklärt werden kann, muss es betrachtet werden, dass die Elementenreihe nach *Th* mit *Pa* und *U* fortsetzt. Die Analogie mit der ersten sehr grossen Periode hätte erwarten lassen, dass nach *Ac*—*Th* mehrere Faltungen der Verwandtschaftskurve bzw. eine neue Reihe von seltenen Erden folgen würde.

Schliesslich möchte ich betonen, dass obiger Versuch, das System in folgerichtiger Weise aufzustellen nach den Ordnungszahlen, der quadratischen Regel und dem altgewohnten Prinzip, dass verwandte (homologe) Elemente mit derselben Wertigkeit in den vertikalen Reihen nacheinander kommen sollen, wobei die Normalpotentialkurve einen bedeutsamen Leitfaden ergibt, nicht nur als der erste eigentliche Versuch, die seltenen Erden im System einzuordnen, betrachtet werden dürfte, sondern auch eine ungemein grosse Übersichtlichkeit dar-

---

[1]) Vgl. „Det nordiske H. C. Örsted möde i Köbenhavn 1920", S. 127.

[2]) Fajans, Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen, Sammlung Vieweg, Heft 45, S. 46 (1920

bietet. Ich hoffe, dass diese Einfachheit, die jedenfalls einen pädagogischen Wert haben dürfte, nicht als ein Fehler, sondern eher als ein Fortschritt betrachtet werden darf und weise nochmals darauf hin, dass eine nähere Untersuchung der Elemente 61—71 auch durch diese Aufstellung sich als sehr erwünscht herausstellt.

Zusammenfassung.

1. Durch die vom Verfasser zuerst aufgestellte sogenannte quadratische Regel, welche voraussetzt, dass der Wasserstoff an die Spitze der Alkalimetalle gestellt wird, wird die Anzahl der Elemente in den verschiedenen Perioden festgelegt und der Überblick des Systems sehr erleichtert. Aus derselben muss gefolgert werden, dass Atome mit $2 \cdot n^2$ ($n = 1, 2, 3$ oder 4), bzw., wenn $n = 2, 3$ oder 4, auch mit doppelt so vielen Elektronen aussergewöhnlich stabile Konfigurationen sind (Edelgase) und auch, dass die Bahnen der Elektronen auf Flächen verteilt sind.

2. Es wird die vom Verfasser schon früher verwendete graphische Darstellung diskutiert, die die Abhängigkeit der Normalpotentiale (als Mass der chemischen Verwandtschaft der Elemente) von den Ordnungszahlen aufweist. Diese zeigt eine ausgeprägte Periodizität, und zwar eine einfache in den drei ersten Perioden und eine doppelte in den zwei grossen Perioden (eine Faltung auf der Kurve für jede von diesen Perioden) woraus geschlossen wird, dass in den sehr grossen Perioden mehrfache Periodizität (mehrere Faltungen) zu erwarten sind. Die Kurve wird bei den Plätzen der Edelgase wenigstens scheinbar diskontinuierlich; dies stützt die Auffassung, dass die Edelgase die verschiedenen Perioden abgrenzen und gibt, nebst der Rücksicht auf die Wertigkeit der Elemente, Leitfäden zur Aufstellung des Systems.

3. Ausgehend von den unter 1. und 2. angegebenen Gesichtspunkten sowie von dem Prinzip, dass die Aufstellung der vertikalen Reihen, d. h. der Gruppen, sich nach der Wertigkeit der Elemente richten soll und dabei verwandte (homologe) Elemente untereinander kommen sollen, wird eine auf die Ordnungszahlen basierte Aufstellung des periodischen Systems gegeben. Das wesentlich neue ist die Verteilung sämtlicher seltener Erdmetalle in den Hauptuntergruppen der III. und IV. Gruppe. Es werden die Gründe angegeben, welche diese Aufstellung motivieren und auch darauf hingewiesen, dass für mehrere seltene Erden noch die Kenntnisse fehlen, die zur Prüfung der Richtig-

keit der Aufstellung nötig wären. In der fünften Gruppe wird *As*, *Sb* und *Bi* als Nebengruppe betrachtet. In der achten Gruppe werden die Eisengruppe, die Platinmetalle und die Edelgase, letztere als Hauptuntergruppe, zusammengeführt und hierfür hauptsächlich auf die von Fajans gegebene Motivierung hingewiesen. Es wird auch eine Anomalie im Anfang der zweiten sehr grossen Periode erwähnt. Schliesslich wird beansprucht, dass die Aufstellung als folgerichtig, einfach und sehr übersichtlich betrachtet werden darf.

Stockholm, Elektrochemisches Laboratorium der techn. Hochschule.

Der Einfluss des Wasserdampfdruckes und der Wellenlänge auf die photochemische Chlorwasserstoffbildung.

Von

Alfred Coehn und Gerhard Jung.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 4. 24.)

1. Die von Nernst aufgestellte Kettenreaktion für die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Licht gibt eine Deutung des experimentellen Befundes, dass einem aufgenommenen Energiequantum nicht — wie das photochemische Äquivalentgesetz verlangt — ein Molekül entspricht, sondern eine das Mehrhunderttausendfache betragende aber doch begrenzte Anzahl von Molekülen. Das Wesentliche dieser Deutung würde bestehen bleiben, auch wenn es sich als notwendig oder zweckmässig erweisen sollte, einzelnen Gliedern der Kette eine andere Gestalt zu geben. Als nicht zutreffend hat sich der Einwand erwiesen, dass das von einem Chlormolekül aufgenommene Quantum sichtbaren — den Vorgang bewirkenden — Lichtes nicht ausreiche, um beim Zusammentreffen des angeregten mit einem gewöhnlichen Chlormolekül dieses in die Atome aufzuspalten. Der Einwand wurde hinfällig, nachdem v. Wartenberg und Henglein[1]) gezeigt hatten, dass die Dissoziationswärme des Chlors nicht wie früher angenommen 106000 cal., sondern nur 54000 cal. beträgt, ein Wert, mit dem der neuerdings von K. Wohl[2]) nach der Explosionsmethode gemessene innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

[1]) Ber. **55**, 1003 (1922); Zeitschr. f. anorg. Chemie **123**, 137 (1922).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 36 (1924).

Nicht mit der gleichen Sicherheit zurückzuweisen ist ein Bedenken gegen das Kettenglied $Cl + H_2 = HCl + H$. Eine einfache Rechnung unter Anwendung der Nernstschen Näherungsformel ergibt für $\log K$ einen Wert, der zwar eben noch negativ, aber so wenig von Null verschieden ist, dass daraus — auch abgesehen von den Fehlergrenzen thermochemischer Daten — ein sicherer Schluss auf das Stattfinden der Reaktion nicht gezogen werden kann. Dazu kommt eine Tatsache, welche früher behauptet, dann als widerlegt angesehen wurde, nach der Untersuchung von Coehn und Tramm[1]) aber als sichergestellt gelten darf: dass sehr weitgehend getrocknetes Chlorknallgas im gewöhnlichen Licht überhaupt nicht merklich reagiert. Es ist also zu vermuten, dass an die Stelle des genannten Kettengliedes eine Reaktion zu setzen ist, an der der Wasserdampf in irgend einer Weise, etwa der Formulierung in der Notiz von Coehn und Jung[2]) entsprechend, beteiligt ist.

2. Andrerseits aber war nach der Feststellung dieser Tatsache der Versuch nahegelegt, die Vereinigung des im sichtbaren Licht inaktiven Chlorknallgases dadurch auch bei praktisch vollständiger Abwesenheit von Wasserdampf zu erzwingen, dass das vom Chlormolekül primär absorbierte Energiequantum ausreichend gross gewählt wurde, um beim Zusammenstoss mit den so angeregten Chlormolekülen Cl_2'' auch Wasserstoffmoleküle in die Atome aufzuspalten. Der Versuch[3]) ergab ein positives Resultat, wie die Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1.

Art der Belichtung	Belichtungsdauer	p mm Hg	v ccm	$^1/_{30}$ $Na_2S_2O_3$ ccm	$^1/_{30}$ $Ba(OH)_2$ ccm	Cl_2	H_2	HCl %
Osramlampe, 100 Kerzen, 15 cm Entfernung . .	40 Min.	382	9·81	8.01	0	2·85	2·08	0
Helles Tageslicht, zuweilen direktes Sonnenlicht	20 Tage	382	12·5	12·05	0	4·29	1·76	0
Quarzlampe, 20 cm Entfernung	40 Min.	382	9·38	0	4·11	2·01	2·70	100

Das Ergebnis wird in völlig zwingender Weise ergänzt durch die weiter unten mitgeteilten Versuche, welche zeigen, dass ein sehr

[1]) Ber. **56**, 458 (1923); Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 356 (1923).

[2]) Ber. **56**, 696 (1923).

[3]) Vgl. die ausführliche Darstellung in der Dissertation von G. Jung, Göttingen 1924.

reines und sehr weitgehend getrocknetes Chlorknallgas, das — vom Licht einer Quarzlampe getroffen, dabei aber gegen das kurzwellige Ultraviolett durch Glas oder auch nur durch Uviolglas geschützt — überhaupt nicht merklich reagiert, sich in wenigen Minuten vereinigt, wenn nach Entfernung des Schutzes das kurzwellige Ultraviolett wirken kann.

Es scheint also hier beim feuchten und beim trockenen Gemisch nicht nur ein quantitativer, sondern ein qualitativer Unterschied vorzuliegen: nicht eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit unter Einwirkung derselben Wellenlänge, sondern eine verschiedenartige Wirkung zweier Wellengebiete. Die gegenteilige Behauptung Weigerts[1]) vernachlässigt die Tatsache, dass das getrocknete Gemisch auch nach langer und intensiver Beleuchtung mit sichtbarem Licht (drei Wochen an einem grossen Südfenster, dabei an mehreren Tagen von direktem Sonnenlicht bestrahlt) keine Andeutung einer Vereinigung aufwies, während das feuchte Gemisch, als es nach zwölf Minuten schwacher Lichteinwirkung analysiert wurde, sich bereits zu 100 % vereinigt zeigte[2]).

Nachdem nun aber Bodenstein und Dux[3]) in sorgfältigen Messungen gezeigt hatten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des Chlorknallgases unverändert bleibt, wenn der Druck des Wasserdampfes von 2·3 mm bis auf 0·004 mm herabgesetzt wird, erwuchs die Aufgabe, den Grenzgehalt an Wasserdampf zu bestimmen, bei dem die Reaktion im sichtbaren Licht mit merklicher Geschwindigkeit einsetzt.

Ausserdem bieten sich zwei weitere Aufgaben. Die Anschauung, dass zur Einleitung der Reaktion bei feuchtem Chlorknallgas die Mindestgrösse des von einem Chlormolekül aufgenommenen Quantums ($Cl_2 + h\nu = Cl_2'$) gegeben sei durch die Dissoziationswärme des Chlors, entsprechend dem sich anschliessenden Vorgange $Cl_2' + Cl_2 = Cl_2 + 2\,Cl$, legt es nahe, die Grenzwellenlänge nach dem Rot hin zu suchen, in der der Vorgang noch eben abläuft und das gefundene $h\nu$ mit der Dissoziationswärme des Chlors zu vergleichen.

Und die Anschauung, dass bei trockenem Chlorknallgas der Mindestbetrag des (viel grösseren) vom Chlormolekül aufzunehmen-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 427 (1923).

[2]) Es sei hier auf ein Versehen hingewiesen, das sich sowohl Ber. **56**, 458 (1923) wie ebenda S. 696 findet: Der stationäre Zustand im ultravioletten Licht liegt für den Chlorwasserstoff nicht bei 4 %, sondern wie in der Arbeit von Coehn und Stuckardt [Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 722 (1916)] gezeigt ist, bei 0·4 % Zersetzung.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 29 (1920).

den Quantums dadurch bestimmt ist, dass es beim Zusammenstoss ein Wasserstoffmolekül aufspalten kann entsprechend $Cl_2'' + H_2 = Cl_2 + 2H$, fordert ebenso die Ermittelung der grössten noch wirksamen Wellenlänge im Ultraviolett und den Vergleich des so gefundenen $h\nu$ mit der Dissoziationswärme des Wasserstoffs.

3. Zur Lösung der ersten Aufgabe, d. i. zur Feststellung des minimalen Wasserdampfdruckes, der ein Chlorknallgasgemisch gegen sichtbares Licht eben merklich empfindlich macht, war der von Coehn und Tramm beschriebene Versuch unter Bedingungen zu wiederholen, die eine Messung des Wasserdampfdrucks gestatten.

Der mögliche prinzipielle Einwand gegen die Deutung der Inaktivität des Gemisches, dass nicht die Abwesenheit der Feuchtigkeit, sondern die Anwesenheit verzögernder Verunreinigungen das Massgebende sei, kann nicht zutreffen. Solche sind durch die Darstellungsweise ausgeschlossen bis auf den Sauerstoff, von dem Spuren dem auf feuchtem Wege dargestellten Chlor immer anhaften. Die Sauerstoffkonzentration geht nach Bodenstein in die Geschwindigkeit der photochemischen Chlorwasserstoffbildung ein gemäss der Formel

$$\frac{d[HCl]}{dt} = J_0 \frac{[Cl_2]^2}{O_2} \quad (J_0 \text{ die Lichtintensität}).$$

Der Sauerstoffgehalt müsste also schon recht erheblich sein, um die Reaktion bis unter die Grenze der Messbarkeit zu verzögern. Wäre aber die Sauerstoffkonzentration wirklich gross, dann würde die Formel von Bodenstein nicht mehr anwendbar sein, denn nach Weigert[1]) bildet sich aus Wasserstoff und Sauerstoff bei Gegenwart von Chlor im sichtbaren Licht bis zu 40 % Wasser, so dass während der Bestrahlung der Sauerstoffgehalt abnehmen muss. Bei grosser Sauerstoffkonzentration kann also die Reaktionsgeschwindigkeit nicht, wie es die Formel verlangt, beliebig klein werden. Es ergibt sich daraus die interessante Folgerung, dass kleinere Mengen Sauerstoff zwar hemmend wirken, bei steigendem Sauerstoffgehalt dagegen die Verzögerung einem bestimmten Maximum zustreben muss.

Die Inaktivität des getrockneten Gemisches auf merkliche Mengen des reaktionshemmenden Sauerstoffs zurückzuführen, erscheint also nicht begründet. Zu erwägen ist dabei noch, dass das Chlor unter stetem Arbeiten der Hochvakuumpumpen über flüssiger Luft kondensiert wurde, wobei der Druck ständig unter 10^{-6} mm blieb, etwa sich bildender

[1]) Ann. d. Physik **24**, 55, 243 (1907).

Sauerstoff also sofort entfernt wurde. Das Eindringen von Chloroxyden in die Apparatur war durch langsames Überleiten des Chlors über erhitzte Glaskugeln vermieden. Um aber hier von vornherein die Möglichkeit des Entstehens auszuschliessen, wurde für die weiteren Versuche das Chlor aus Goldchlorid dargestellt. Eine weitere Vorsichtsmassregel bestand im Vermeiden von Hähnen an der Chlorapparatur, da auch gut chloriertes Hahnfett von Chlor nicht völlig unangreifbar ist. Endlich sollten Quecksilbermanometer vermieden werden, da sie Quecksilberdämpfe abgeben und das Quecksilber auch von trockenem Chlor angegriffen wird. Dem wie von Tramm dargestellten Wasserstoff kann eine angebbare Menge Quecksilberdampf nicht beigemischt sein, da er mit flüssiger Luft lange Zeit ausgekühlt wird und nach Knudsen[1]) Quecksilber bei — 130° bis — 140° C. quantitativ kondensiert wird.

Den gestellten Forderungen entsprechen für die Messung des minimalen Wasserdampfdruckes das Quarzfadenmanometer, für die Messung des Chlordrucks ein Glasspiralmanometer, während zur Messung der tiefen Temperaturen ein Tensionsthermometer diente.

4. Das Quarzfadenmanometer, dessen Prinzip von Haber und Kerschbaum[2]) angegeben ist, misst den Druck eines Gases durch die Dämpfung, welche ein schwingender Quarzfaden darin erfährt. Es ist $p\sqrt{M} = \frac{p}{t} - a$, wo p den Druck, M das Molekulargewicht des Gases bedeutet, t die Halbwertzeit, d. i. die Zeit, in der die Schwingungsamplitude auf die Hälfte ihres Anfangswertes absinkt und a und b für den verwendeten Faden charakteristische Konstanten. Der durch Anklopfen in Schwingungen versetzte Quarzfaden erscheint bei seitlicher Beleuchtung durch eine kleine Glühlampe im Mikroskop als leuchtendes Band, dessen Breitenabnahme pro Sekunde leicht zu messen ist. Der schwingende Faden muss wegen der ungünstigen elastischen Eigenschaften des Glases aus Quarz bestehen. Die Aufgabe, ihn an der Glashülle zu befestigen, lösten Haber und Kerschbaum durch Einschmelzen eines Glas-Quarz-Übergangsstückes. Die Schwierigkeit der Herstellung solcher Übergangsstücke und ihr hoher Preis führten zu dem Versuch eines Ersatzes, der sich bewährte und da er auch weiterhin nützen kann, hier beschrieben sei (Fig. 1).

Ein unten etwas breit gedrückter, etwa 5 mm dicker zylindrischer

[1]) Ann. d. Phys. **50**, 472 (1916).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 296 (1914).

Quarzstab von 7 cm Länge trägt oben den 8 cm langen Quarzfaden, der, um ein leichtes Schwingen in einer Ebene zu ermöglichen, schwach elliptischen Querschnitt hat. Der Quarzstab ist in ein Glasrohr eng eingepasst, das oben erweitert ist und mit dem Rezipienten in Verbindung steht. Unten wird sein breit gedrücktes Ende gegen einen Vorsprung des Glasrohres gepresst. Zur Eichung des Manometers, d. i. zur Bestimmung der Konstanten a und b dient die aus der Figur ersichtliche Anordnung.

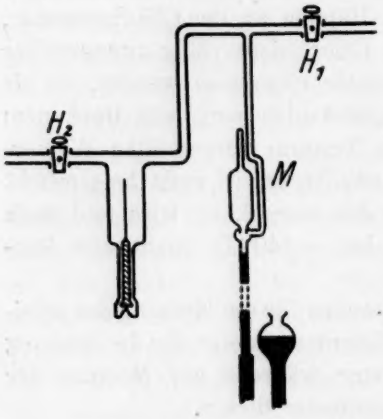


Fig. 1.

Durch den Hahn H_2 kann die Apparatur auf Hochvakuum gepumpt werden. Dann wird von H_1 trockene Luft eingelassen, mit der Gaedepumpe bis zu dem gewünschten Verdünnungsgrad evakuiert und H_2 geschlossen. Der Druck wird an dem Mac Leod-Manometer M abgelesen. Nunmehr bestimmt man die zu dem abgelesenen Druck gehörige „Halbwertzeit" des Quarzfadens. Die Ergebnisse von 5 Messreihen sind aus Tabelle 2 zu ersehen.

Tabelle 2.

p mm gemessen	Halbwertzeit 3 Messungen	Mittelwert	Halbwertzeit berechnet
0·0030	23·2 23·0 23·4	23·2	23·1
0·00260	26·3 26·2 26·4	26·3	26·4
0·00215	31·7 31·6 31·5	31·6	31·4
0·00170	39·0 38·9 38·5	38·8	38.8
0·00101	60·6 60·3 60·6	60·5	60·4

Trägt man p als Ordinate, $\frac{1}{t}$ als Abszisse auf, so erhält man eine Gerade (siehe die Dissertation). Durch graphisches Ausgleichen ergibt sich z. B. für

$$p = 0.003 \qquad t = 23.0 \text{ sec}$$
$$p = 0.001 \qquad t = 60.4 \text{ sec.}$$

Setzt man in die Formel $p\sqrt{M} = \frac{b}{t} - a$ für M das „Molekulargewicht" der Luft 28.98 ein, so wird $a = 0.001215$, $b = 0.4018$.

Die Richtigkeit der Eichung wurde geprüft, indem die Dampfdrucke von Jod bestimmt wurden, die nach den Messungen von Haber und Kerschbaum (loc. cit.) hinreichend genau bekannt sind. Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 2.

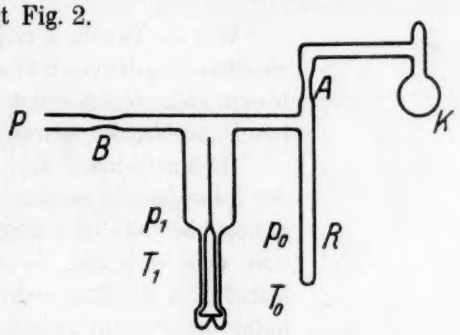


Fig. 2.

Sorgfältig gereinigtes Jod wird im Vakuum aus dem Kolben K in das Rohr R sublimiert und dann K bei A abgeschmolzen. Von P aus wird die ganze Anordnung weitgehend evakuiert und bei B durch Abschmelzen von den Pumpen getrennt. Bringt man nun R in eine Kältemischung bekannter Temperatur T_0, so stellt sich im Manometer der entsprechende Dampfdruck ein. Es wurde jedesmal $^1/_2$ Stunde gewartet, bis die Beobachtung vorgenommen wurde. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Spalte 5 enthält die nach Knudsen[1]) reduzierten p-Werte. Es sind nämlich, sobald die freien Weglängen der Moleküle nicht kommensurabel sind mit den Rohrabmessungen, die Drucke p_1 im Manometer, das sich auf Zimmertemperatur T_1 befindet, nicht gleich den wahren Dampfdrucken p_0 über dem Kondensat von der Temperatur T_0, sondern es herrscht im Manometer der Druck

$$p_1 = p_0 \sqrt{\frac{T_1}{T_0}}.$$

[1]) Ann. d. Physik **31**, 205, 633 (1910).

Tabelle 3.
Dampfdrucke von festem Jod.

$t°$ C.	Halbwertzeiten		p berechnet	p korrigiert nach Knudsen	p berechnet nach Haber u. Kerschbaum
	Messungen	Mittelwert			
21·0°	10·6 10·8 10·4	10·6	0·0023	0·0025	0·0024
24·0°	12·3 12·3 12·0	12·2	0·0020	0·0022	0·0018

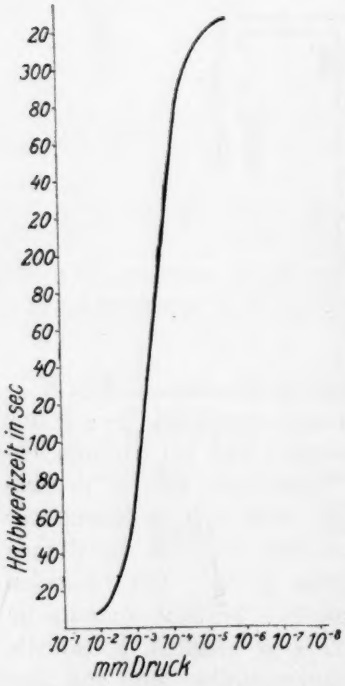


Fig. 3.

Wie die Tabelle 3 zeigt, ist die Übereinstimmung der von Haber und Kerschbaum gefundenen und der neu bestimmten Dampfdrucke hinreichend gut.

Rechnet man die Halbwertzeiten des Quarzfadens in einer Wasserdampfatmosphäre aus und trägt sie als Funktion von $\log p$ auf, so erhält man die Kurve Fig. 3. Man sieht, dass das benutzte Instrument zwischen $3 \cdot 10^{-3}$ und $3 \cdot 10^{-5}$ mm *Hg* seine grösste Empfindlichkeit hat. Drucke kleiner als $3 \cdot 10^{-5}$ lassen sich nicht mehr mit ihm bestimmen.

5. Das zur Messung des Chlordruckes verwendete Glasspiralmanometer, dessen Gestalt aus der Dissertation zu ersehen ist, bestand in der Hauptsache aus einem platten, dünnwandigen Glasrohr mit ungefähr rechteckigem Querschnitt von 3 mm Breite und 1·5 mm Dicke, das in $3^1/_2$ Gängen zu einer zylindrischen Spirale aufgewickelt ist. Am Ende der Spirale ist ein 15 cm langer, dünner Glasfaden als Zeiger, der einer festen Marke gegenübersteht, angeschmolzen. Das andere, offene Ende der Glasspirale steht mit dem Rezipienten in Verbindung. Wird der Druck in der Spirale gegen den Aussendruck variiert, so ändert sich die Krümmung der Spirale — der Zeiger

schlägt aus. Die Zeigerbewegungen können mit einem Mikroskop mit Okularskala gemessen werden. Die Eichung des Instruments, für die wieder auf die Dissertation verwiesen werden muss, zeigte, dass der Ausschlag im Intervall — 200 bis + 200 mm Unterschied gegen Atmosphärendruck innerhalb der Messgenauigkeit linear verläuft, dass aber, wenn die Glasspirale zwei Tage unter Vakuum stand, die Gerade sich etwas verschoben hatte, so dass der Nullpunkt jetzt bei einem anderen Skalenteil liegt. Das Manometer kann also nur als Null-

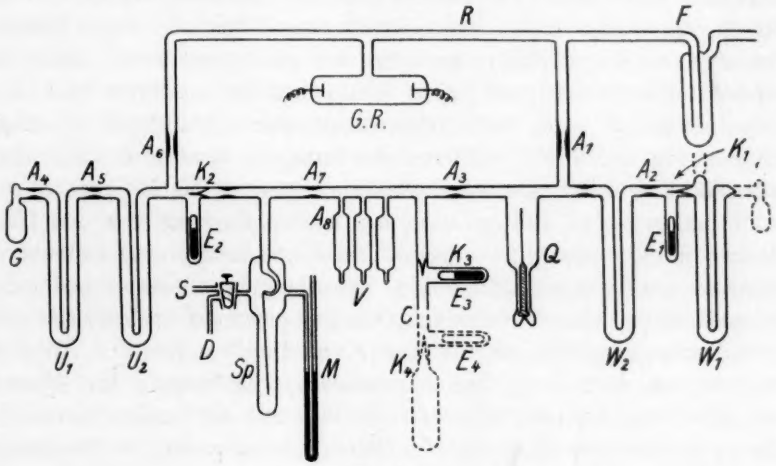


Fig. 4.

instrument Verwendung finden. Es wurde daher in ein Glasgehäuse eingeschmolzen, das mit zwei seitlichen Stutzen versehen war. Der eine führte zu einem Quecksilbermanometer, der andere zu einem Dreiweghahn, durch den nach Bedarf evakuiert oder Druckluft eingelassen werden konnte. Bei einer Ablesegenauigkeit am Mikroskop von 0·01 mm liessen sich Druckunterschiede von 1 mm noch bequem messen.

Zur Messung der tiefen Temperaturen diente ein Tensionsthermometer nach Stock[1]). Die verwendete Form des Instruments zeigt die Dissertation.

6. Fig. 4 gibt die Gesamtapparatur, welche zur Füllung der Röhren *V* mit Chlorknallgas von bestimmtem Wasserdampfdruck diente. Sie war Glas an Glas verblasen und wurde nach der Reinigung mit heisser Chromsäure mit doppelt destilliertem Wasser gewaschen und

[1]) Stock und Nielsen, Ber. **39**, 2067 (1906).

getrocknet. Der Kapillarverschluss K_2, der durch das in Glas eingeschmolzene Eisenstück E_2 geöffnet werden konnte, trennt die zur Chlorentwickelung dienenden links gezeichneten Teile von den rechts angegebenen Vorrichtungen, deren Zweck war, die Versuchsrohre V mit Wasserdampf von bestimmtem sehr kleinem Druck zu füllen. In W_1 befindet sich reines Wasser, das im Hochvakuum mit Hilfe fester Kohlensäure aus einem kleinen Kolben mit ausgekochtem, doppelt destilliertem Wasser hinein destilliert war. (Der Kolben ist in der Figur gestrichelt gezeichnet.) Das mit Wasser gefüllte Rohr W_1 ist von der übrigen Apparatur durch einen Kapillarverschluss K_1 abgeschlossen. Hierdurch wird ermöglicht, zunächst die ganze Apparatur durch die Rohrleitung R (von 15 mm lichter Weite) auf das äusserste zu evakuieren. (Wäre W_1 von der übrigen Apparatur nicht durch K_1 abgeschlossen, so müsste W_1 während des Pumpens dauernd durch flüssige Luft gekühlt werden. Da die Evakuierung etwa 8 bis 10 Tage in Anspruch nahm — es sollten auch die letzten Gasreste von den Glaswänden beseitigt werden — erlaubt diese Anordnung eine bedeutende Ersparnis an flüssiger Luft.) Die Vakuumanlage bestand aus einer Kolbenölpumpe, einer rotierenden Quecksilberpumpe nach Gaede und einem Pumpenaggregat nach Volmer von Hanff & Buest. Während des Pumpens wird die ganze Apparatur zur Entfernung der Wasserhaut des Glases und der adsorbierten Gase mit der Bunsenflamme bis nahe an den Erweichungspunkt des Glases, vor allem an den Abschmelzstellen A erhitzt. Der Verlauf der Evakuierung kann zunächst grob am Geisslerrohr GR, später unter 10^{-4} mm Druck am Quarzfadenmanometer verfolgt werden. Nachdem so täglich die über Nacht von dem Glas wieder abgegebenen Gasreste abgepumpt sind, wird schliesslich, wenn die Gasabgabe sehr gering geworden ist, die vorgeschaltete Gasfalle F in flüssige Luft getaucht, um den Quecksilberdampf zu entfernen. Nach zwei- bis dreistündigem Pumpen wird W_1 durch flüssige Luft gekühlt und kurz darauf W_2 durch schmelzenden Schwefelkohlenstoff (— 112°). K_1 wird durch das in Glas eingeschmolzene Eisenstück E_1 mittels eines starken Elektromagneten zertrümmert und durch Erwärmen von W_1 das Eis nach W_2 sublimiert. Unter stetem Pumpen wird darauf bei A_2 abgeschmolzen und nach einer Stunde auch bei A_1. Es füllen sich nun das Quarzfadenmanometer Q, die Versuchsrohre V und das Spiralmanometer Sp langsam mit Wasserdampf von der Tension des Eises bei — 112°. F. A. Henglein[1]) stellt die Dampfdrucke von Eis zwischen 0° und — 80° C. dar durch die Formel

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 1 (1921).

$$\log p_{mm} = -\frac{16670}{T^{1\cdot39}} + 7\cdot5030.$$

W. Nernst[1]) gibt, unter Berücksichtigung der teilweisen Assoziation des Wasserdampfes zu Doppelmolekülen, die Formel

$$\log p_{mm} = -\frac{2611\cdot7}{T} + 1\cdot75\,T - 0\cdot00210\,T + 6.5343$$

an. S. Weber[2]) fand die Nernstsche Formel bis ungefähr $T = 100°$ abs. in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung, während man sich leicht überzeugt, dass die Formel von Henglein die Messungen weniger gut wiedergibt. Nach Nernst ist nun bei $t = -112°$ C. ein Dampfdruck von $7 \cdot 10^{-7}$ mm zu erwarten. Dieser Druck kann mit unserem Quarzfadenmanometer nicht mehr gemessen werden. Aber die Ablesungen zeigten, dass der Druck im Manometer unterhalb der Messgrenze, also etwa unterhalb 10^{-6} mm lag. (Halbwertzeit von 320—350 sec, vgl. Fig. 3.)

Nachdem so die Rohre V mit Wasserdampf gefüllt sind, werden sie durch Abschmelzen bei A_3 von Q getrennt. Das Kölbchen G der linken Apparatur, das mit trockenem, salzsäurefreiem Goldtrichlorid[3]) gefüllt ist, wird nun, unter stetem Arbeiten der Hochvakuumpumpen, auf etwa 250° C. erwärmt, während das U-Rohr U_1 mit flüssiger Luft gekühlt wird. Das sich entwickelnde Chlor kondensiert sich in U_1 als feste, weisslich gelbe Masse. (Etwas Goldchlorid, das auch nach U_1 sublimiert, bleibt hier zurück und schadet nicht.) Die Goldchlorid-Menge ist so berechnet, dass ungefähr $^3/_5$ des daraus entwickelbaren Chlors hinreichen, um das Volumen von U_2, Sp und V zu ungefähr Atmospärendruck zu füllen. Ist das gesamte Chlor nach U_1 kondensiert, so wird G bei A_4 abgeschmolzen. Um leichter flüchtige Restgase als Chlor, vor allem Spuren von Salzsäure, zu entfernen, wird $^1/_5$ des Kondensats aus U_1 in die mit flüssiger Luft gefüllte Gasfalle F vor der Apparatur sublimiert, indem das Dewar-Gefäss unter U_1 kurz entfernt und wieder untergeschoben wird. Dann wird U_2 mit flüssiger Luft gekühlt und $^3/_5$ des Kondensats auf dieselbe Weise nach U_2 kondensiert. U_1 wird dann bei A_5 und die Pumpen bei A_6 abgeschmolzen. Erwärmt man jetzt langsam U_2, so verdampft das Chlor und durch Öffnen des Kapillarverschlusses K_2 wird Sp und V mit Chlor gefüllt. Durch

[1]) Verh. d. d. Physik. Ges. **12**, 313 (1910).

[2]) Communications from the Laboratory of Leyden **14**, 150a (1915).

[3]) Das Goldchlorid wurde auf trockenem Wege durch Überleiten schwefelsäuretrockenen Chlors über erwärmtes, fein verteiltes Gold hergestellt.

passendes Einlassen von Luft aus der Druckleitung D in den Mantel des Spiralmanometers oder Absaugen durch S wird erreicht, dass der Zeiger des Manometers auf die Nullage gebracht wird. Der Druck des Chlors in V und Sp wird dann am Quecksilberstand des Barometers M abgelesen und endlich bei A_7 die Versuchsrohre vom Spiralmanometer getrennt. Die Ablesung ergab einen Chlordruck von 713 mm. Die so mit Chlor von bestimmtem Feuchtigkeitsgehalt gefüllten Versuchsrohre sind durch den Kapillarverschluss K_3 abgeschlossen. Bei C kann nun ein mit trockenem Wasserstoff[1]) gefülltes Vorratsgefäss (in der Figur gestrichelt gezeichnet) angeschmolzen werden, das ebenfalls durch eine Kapillare K_4 verschlossen ist. Der tote Raum zwischen K_3 und K_4 wird evakuiert und im Dunkelzimmer werden die beiden Kapillaren durch die Eisenstückchen E_3 und E_4 zertrümmert. Die beiden Gase diffundieren ineinander und nach einer halben Stunde werden die Versuchsrohre V bei A_8 abgeschmolzen.

7. Die Belichtung erfolgte mit einer 50kerzigen Osramlampe in 20 cm Entfernung. Zur Analyse wurden die Rohre im Dunkelzimmer unter neutraler Kaliumjodidlösung aufgebrochen, dann mit $^1/_{30}$ norm. Thiosulfatlösung auf Chlor und mit $^1/_{30}$ norm. Barytlauge auf Salzsäure titriert. Tabelle 4 gibt die Resultate wieder. Bemerkt sei, dass die Werte für den Gesamtdruck des Reaktionsgemisches sich ergeben aus den gemessenen Drucken der beiden Ausgangsgase in den Vorratsgefässen und aus der Bestimmung des Volumens der ganzen von Wasserstoff und Chlor erfüllten Apparatur.

Tabelle 4.
Wasserdampfdruck 10^{-7} mm *Hg*.

Nr.	Belichtung		Druck mm	Volum ccm	ccm verbrauchte Mengen $^1/_{30}$ norm.		ccm		% *HCl*
	Art	Dauer			Thiosulfatlösung	Barytlauge	Cl_2	H_2	
1	Osramlampe 20 cm Entf.	20 Min.	410	8·10	7·68	0·00	2·82	1·55	0
2	„	40 „	410	9·05	7·90	0·00	2·90	1·98	0
3	„	120 „	410	7·85	7·41	0·00	2·72	1·51	0

[1]) Über die Darstellung und Trocknung des Wasserstoffs siehe A. Coehn und H. Tramm, loc. cit.

Die Versuche also, die unter Vermeidung der noch denkbaren Störungen ausgeführt wurden, aus denen Einwände gegen die Beweiskraft der Ergebnisse von Tramm hergeleitet werden könnten, also unter Ausschluss von Quecksilber, von gefetteten Hähnen und bei Darstellung des Chlors aus Goldchlorid berechtigen zu dem Schlusse, dass die Verzögerung der Bildungsgeschwindigkeit des Chlorwasserstoffs, wie sie von Tramm und uns beobachtet wurde, durch die intensive Trocknung, nicht durch Spuren „negativer Katalysatoren" verursacht ist.

Die Versuche zeigen weiter, dass ein Partialdruck des Wasserdampfes von etwa 10^{-7} mm *Hg* noch nicht genügt, um die Photoreaktion $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ im sichtbaren Licht zu merklicher Geschwindigkeit auszulösen.

8. Wie schon bemerkt, ist nach Bodenstein und Dux bei einem Wasserdampfpartialdruck von 10^{-3} mm die Bildungsgeschwindigkeit der Salzsäure gerade so gross wie bei einem Partialdruck von 10 mm. Die untere Grenze der eben noch katalytisch wirksamen Spur Wasserdampf liegt also zwischen 10^{-3} mm und 10^{-7} mm. Um dieses Intervall einzuengen, wurde ein zweiter Versuch angestellt, bei dem Chlor mit einem Zusatz von Feuchtigkeit versehen wurde, der einem Partialdruck von 10^{-5} mm entsprach. Dies geschah — es blieb sonst die ganze Apparatur wie oben beschrieben — indem man das Eis in W_2 statt mit schmelzendem Schwefelkohlenstoff mit schmelzendem Toluol (Schmelzpunkt — 96°) kühlte. Nach der Nernstschen Dampfdruckformel beträgt die Tension des Eises bei dieser Temperatur etwa $3 \cdot 10^{-5}$ mm. Tabelle 5 gibt die Halbwertzeiten des Quarzfadens und die daraus errechneten Drucke des Wasserdampfes nach dem Abschmelzen bei A_1.

Tabelle 5. Tension von Eis bei — 96·2° C.

Zeit nach dem Abschmelzen bei A_1	Halbwertzeiten	Mittelwert	p berechnet aus den Messungen	p berechnet nach Nernst	p korrigiert nach Knudsen
1/4 Std.	310 315 313	313			
3/4 Std.	285 290 290	288			
1 Std.	290 298 285	291	$4 \cdot 10^{-5}$ mm	$2 \cdot 10^{-5}$ mm	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ mm

Der p-Wert in der letzten Spalte ist aus dem Nernstschen unter Berücksichtigung des Knudsen-Effekts (siehe oben) berechnet. Es war also theoretisch ein Druck von $2{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ mm zu erwarten. Natürlich können diese Messungen keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen, schwankte doch die Temperatur des Kältebades um $\pm 0{\cdot}5°$. Andererseits ist das Quarzfadenmanometer bei solchen Drucken schon relativ unempfindlich und bei so grossen Halbwertzeiten ist es schwer, den schwingenden Faden vor geringen Erschütterungen von aussen zu bewahren. Das Chlor erfüllte die Versuchsrohre mit einem Druck von 810 mm, dem nach Tabelle 5 Wasserdampf von $4 \cdot 10^{-5}$ mm Druck beigemischt war. Die Versuchsrohre wurden genau wie oben beschrieben mit Wasserstoff und Chlor gefüllt und abgeschmolzen. Tabelle 6 gibt die Resultate.

Tabelle 6.
Wasserdampfdruck 10^{-5} mm *Hg*.

Belichtung		Druck mm	Vol. ccm	ccm verbr. Mengen $^1/_{30}$ norm.		ccm		% *HCl*
Art	Dauer			Thiosulfatlösung	Barytlauge	Cl_2	H_2	
Osramlampe								
20 cm Entfernung	6 Min.	510	9·00	5·18	2·77	2·93	3·11	35
„ „ „	20 „	510	8·05	2·34	4·99	2·70	2·70	88

Bei dem Wasserdampfdruck von 10^{-5} mm *Hg* zeigte sich bereits nach 6 Minuten weitgehende Vereinigung und die zum Vergleich mit den vorigen Versuchen 20 Minuten fortgesetzte Belichtung, die beim Wasserdampfdruck von 10^{-7} mm noch keine Andeutung einer Vereinigung ergeben hatte, bewirkte ihr Fortschreiten bis zu 88%.

In der Fig. 5 tritt die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt klar hervor. Die Punkte 1 und 2 entsprechen etwa den von Bodenstein und Dux ausgeführten Versuchen[1]).

9. Die in der Einleitung formulierte weitere Aufgabe fordert Bestimmung des kleinsten, die Vereinigung von Chlorknallgas herbeiführenden Energiequantums bei trockenem, im sichtbaren Licht inaktivem Gemisch und ebenso die Bestimmung des kleinsten Energiequantums für das feuchte, in sichtbarem Licht reagierende Gemisch.

[1]) Über hier sich anschliessende Versuche vgl. die Dissertation.

Zur Erledigung des ersten Falles, das ist zur Bestimmung der langwelligen Grenze des Spektrums, unter deren Einwirkung noch Vereinigung der weitgehend getrockneten Komponenten festzustellen ist, wurden die Quarzröhren, wie früher beschrieben, mit trockenem Wasserstoff-Chlorgemisch gefüllt und — um möglichst vergleichbare Belichtungsverhältnisse zu haben — alle drei dem Lichte einer Quarzlampe ausgesetzt. Das erste Rohr unter Vorschalten einer annähernd 2 mm dicken Glasplatte. Nach 12 Minuten langer Bestrahlung wurde

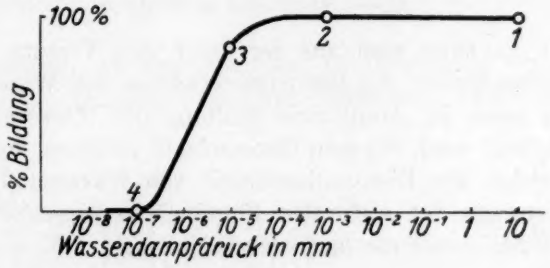


Fig. 5.

der Rohrinhalt analysiert (siehe Tabelle 7). Es ergab sich, dass keine Vereinigung eingetreten war. Damit war die Reinheit und Trockenheit des Gases bewiesen, ausserdem aber gezeigt, dass die zur Herbeiführung der Reaktion nötige Wellenlänge kleiner ist als etwa 350 $\mu\mu$ (Durchlässigkeitsgrenze des Glases für ultraviolettes Licht). Nun wurden die beiden anderen Quarzrohre gleichzeitig bestrahlt, und zwar das eine von ihnen unter einem Uviolglasfilter, dessen Durchlässigkeit bis etwa 300 $\mu\mu$ reicht. Die Analysen ergaben nach 12 Minuten Be-

Tabelle 7.

Belichtung		Druck	Vol.	ccm verbr. Mengen $^1/_{30}$ norm.		ccm		% HCl
Art	Dauer	mm	ccm	Thiosulfatlösung	Barytlauge	Cl_2	H_2	
Quarzlampe mit Glasfilter .	12 Min.	389	12·50	9·50	0·00	3·38	2·78	0
mit Uviolglasfilter . . .	12 „	389	9·81	8·10	0·00	2·88	2·18	0
ohne Filter . .	12 „	389	9·38	0·00	3·12	1·52	3·28	100

strahlungsdauer, dass auch hinter dem Uviolglasfilter keine Vereinigung stattgefunden hatte. Im dritten, ungeschützten Rohr war aber quantitative Vereinigung erfolgt.

Jedenfalls liegt also die auf trockenes Chlorknallgas wirksame Wellenlänge unterhalb $\lambda = 300\ \mu\mu$.

Macht man, wie oben, die Annahme, dass die Salzsäurebildung im ultravioletten Licht nach dem Schema

$$(Cl_2)'' + H_2 = H + H + Cl_2$$
$$H + Cl_2 = HCl + Cl$$

usw. verläuft, so kann man aus der durch den Versuch ermittelten Empfindlichkeitsschwelle die Dissoziationswärme des Wasserstoffs berechnen. Es muss ja, damit eine Spaltung des Wasserstoffs in die Atome ermöglicht wird, die vom Chlormolekül aufgenommene Energie mindestens gleich der Dissoziationsarbeit von Wasserstoff sein. Bei genauer Kenntnis der spektralen Empfindlichkeitsgrenze lässt sich also die Dissoziationswärme nach der Gleichung

$$N \cdot h \cdot \frac{c}{\lambda_0} \cdot J = Q$$

bestimmen. Hier bedeuten c die Lichtgeschwindigkeit, λ_0 die längste, auf trockenes Chlorknallgas wirksame Wellenlänge, N die Loschmidtsche Zahl, J das mechanische Wärmeäquivalent, Q die Dissoziationswärme.

Aus den oben beschriebenen Versuchen ergab sich nicht λ_0, sondern eine Wellenlänge $\lambda = 300\ \mu\mu$, die $\geqq \lambda_0$ ist. Für die Dissoziationswärme des Wasserstoffs erhält man so den unteren Grenzwert

$$Q_{\min} = 6{\cdot}06 \cdot 10^{23} \cdot 6{\cdot}53 \cdot 10^{-27} \cdot \frac{3 \cdot 10^{10}}{300 \cdot 10^{-7}} \cdot 0{\cdot}239 \cdot 10^{-7} = 94500 \text{ cal.}$$

In dem soeben erschienenen zweiten Teil seiner Arbeit über Dissoziationswärmen findet K. Wohl[1]) für Wasserstoff 95000 cal.

10. Um über die Natur des Vorgangs Aufklärung zu erhalten, der sich in feuchtem Chlorknallgas an den Prozess der Lichtabsorption anschliesst, erscheint es geboten, dasjenige Energiequantum zu ermitteln, das vom Chlor mindestens aufgenommen werden muss, damit es reaktionsfähig wird, d. h. es ist auch hier die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit von der Wellenlänge des einwirkenden Lichts festzu-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 49 (1924).

stellen. Obwohl verschiedene Versuche mit farbigem Licht angestellt worden sind, ist die langwellige Grenze des hier wirksamen Spektrums noch nicht näher bestimmt worden. Seebeck fand, dass zwar das blaue, aber nicht das rote Licht wirkt, Favre und Silbermann sprechen von einem Maximum der Lichtwirkung im indigoblauen Teil des Spektrums, Bunsen und Roscoe bestrahlten Chlorknallgas mit einer Bunsenflamme, die durch hineingebrachte Salze von Alkalien und Erdalkalien gefärbt war, ohne einen Unterschied in der Wirkung zu finden. (Es waren natürlich ausser den vorherrschend sichtbaren Strahlen immer noch andere, genügend wirksame Wellenlängen vorhanden.)

Die Versuche, die dazu dienten, die langwellige Grenze des auf das feuchte Chlorknallgas wirksamen Spektrums festzulegen, wurden

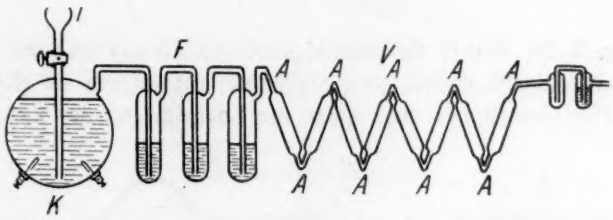


Fig. 6.

mit einem Gemisch von etwa 10 mm Wasserdampfpartialdruck angestellt. Das Chlorknallgas wurde elektrolytisch in der Apparatur Fig. 6 entwickelt. $1^1/_2$ Liter höchstprozentige (36%) Salzsäure wurde im Dunkelzimmer in dem Kolben K zwischen Platinelektroden mit einem Strom von 0·125 Amp. 5 Tage lang elektrolysiert, nachdem man 2 Tage lang von T aus reines Chlor durch die Apparatur hatte streichen lassen, um die Salzsäure und das Wasser in den Waschflaschen F mit Chlor zu sättigen. (Der Prozentgehalt der Säure nimmt in 5 Tagen auf 33% ab. Das Gas ist also ziemlich sauerstoffrei, da sich erst bei Konzentrationen unterhalb 30% merkliche Mengen Sauerstoff entwickeln.) Die Versuchsrohre V wurden an den Abschmelzstellen A voneinander abgeschmolzen und waren dann zur Belichtung bereit.

Dazu wurde auf einen Schirm ein kontinuierliches Spektrum entworfen; der sichtbare Teil hatte eine Länge von etwa 35 cm. Die Eichung erfolgte mit Linien des Kupfer-, Kalium-, Lithium- und Bariumbogens. Die etwa 1 cm breiten Versuchsrohre bedeckten einen Bereich von 8 $\mu\mu$ am violetten, von 16 $\mu\mu$ am roten Ende des Spektrums.

Alle 8 Rohre wurden gemeinsam 40 Minuten lang bestrahlt und dann ihr Inhalt auf Chlor und Salzsäure titriert. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse wiedergegeben.

Tabelle 8.

Nr.	λ	p	v	Cl_2	H_2	Thiosulfatlösung	Barytlauge	% HCl
1	400	756	10·00	4·99	5·01	0·10	13·46	99·2
2	458	756	9·89	4·94	4·95	0·00	13·32	100
3	480	756	10·96	5·49	5·47	0·00	14·86	100
4	500	756	10·03	5·01	5·02	0·00	13·51	100
5	515	756	10·39	5·18	5·21	2·03	11·14	85·6
6	540	756	10·76	5·38	5·38	13·82	0·75	5·2
7	560	756	11·05	5·53	5·52	15·06	0·00	0
8	620	756	9·93	4·96	4·97	13·51	0·00	0

In Fig. 7 ist die Reaktionsfähigkeit des Chlorknallgases in Abhängigkeit von der Wellenlänge gezeichnet. Ausserdem ist gleichzeitig die Absorption des Chlors (und zwar der Logarithmus des Extinktions-

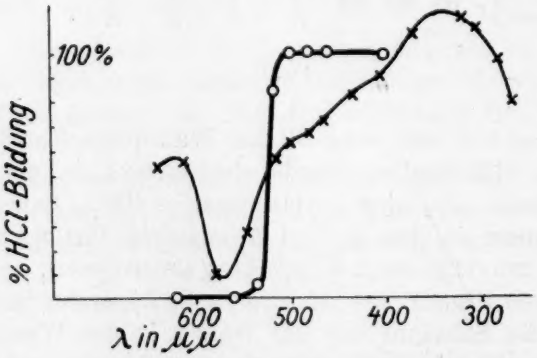


Fig. 7.

koeffizienten) nach den Messungen von H. v. Halban und K. Siedentopf[1]) eingetragen. Ob dem geringen Abfall der Reaktionsfähigkeit bei $\lambda = 400\ \mu\mu$ eine Bedeutung beizulegen ist, oder ob es sich um einen Versuchsfehler handelt, ist nicht sicher. Die langwellige Grenze des wirksamen Spektrums liegt also bei etwa 540 $\mu\mu$. Der Zusammenhang mit dem Chlorabsorptionsspektrum im grünen, blauen und violetten Teil

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 71 (1922).

tritt klar hervor. Dagegen hat die nach H. v. Halban und K. Siedentopf im Roten liegende Absorptionsbande keine photochemische Bedeutung, hier absorbiert das Chlor also nur „thermisch".

Macht man nun die Annahme, dass auf den Primärvorgang der Lichtabsorption durch das Chlor $Cl_2 + h\nu = Cl_2$ beim Zusammenstoss der angeregten mit gewöhnlichen Chlormolekülen eine Spaltung in die Atome erfolgt, $Cl_2 + Cl_2 = Cl_2 + 2\,Cl$, so ist die gefundene Empfindlichkeitsgrenze bei $\lambda = 540\ \mu\mu$ nichts anderes als die Wellenlänge, deren $h\nu$ gerade zur Zerspaltung des Chlormoleküls hinreicht. Die Salzsäurebildung kann man dann als Indikator für die Entstehung von Chloratomen ansehen. Danach berechnet sich auf die gleiche Weise, die oben die Dissoziationswärme des Wasserstoffs ergeben hatte, hier die Dissoziationswärme des Chlors zu

$$Q = 52500 \text{ cal.}$$

Die thermochemischen Methoden hatten nach v. Wartenberg und Henglein 54000 cal. geliefert, K. Wohl fand für $Q_{1955°}$ 55500 cal.

Zusammenfassung.

1. Eine erweiterte Nachprüfung, welche die bei den früheren Versuchen noch möglichen Fehlerquellen ausschliesst, bestätigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von Chlorknallgas im sichtbaren Licht sich durch Entfernung der Feuchtigkeit praktisch zum Verschwinden bringen lässt. Es darf als bewiesen gelten, dass die Abwesenheit des Wasserdampfes, nicht die Anwesenheit reaktionsverzögernder Verunreinigungen die Ursche für das Ausbleiben der Reaktion darstellt.

2. Die Messung des in Betracht kommenden minimalen Feuchtigkeitsgehaltes ergab, dass bei einem Wasserdampfdruck von 10^{-7} mm Hg auch mehrstündige Bestrahlung mit sichtbarem Licht keine merkliche Vereinigung erzeugt, dass aber bei einem Wasserdampfdruck von 10^{-5} mm bereits nach wenigen Minuten die Reaktion weit vorgeschritten ist.

3. Das trockene, im hellen Tageslicht und direkten Sonnenlicht während mehrerer Wochen inaktive Gemisch vereinigt sich in wenigen Minuten quantitativ, wenn es kurzwelligem Ultraviolett ausgesetzt wird. Die dazu erforderliche Wellenlänge muss kleiner sein als 300 $\mu\mu$.

Das dieser Wellenlänge entsprechende Quantum reicht aus, um bei Zusammenstössen mit den dadurch angeregten Chlormolekülen die Dissoziation von Wasserstoffmolekülen zu bewirken.

4. Die längste zur Vereinigung von feuchtem Chlorknallgas führende Wellenlänge liegt etwa bei 540 $\mu\mu$. Die Absorption des Chlors im Gebiet längerer Wellen führt nicht zu photochemischem Umsatz.

Das der Wellenlänge von 540 $\mu\mu$ entsprechende Quantum reicht aus, um bei Zusammenstössen mit dadurch angeregten Chlormolekülen die Dissoziation anderer Chlormoleküle zu veranlassen.

Die Durchführung der Arbeit war ermöglicht durch Mittel, welche der Japan-Ausschuss der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zur Verfügung stellte.

Göttingen, Photochem. Abteilung des physik.-chem. Instituts,
Januar 1924.

Zur Theorie der Gasentartung und der Nullpunktsenergie.

Von

K. Bennewitz.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 4. 24.)

Einleitung.

§ 1. Die Gültigkeit des Nernstschen Theorems bei reinen, kondensierten Systemen darf heute als völlig gesichert gelten; noch nicht ist dies bei Gasen der Fall. Die Sternsche Ableitung der chemischen Konstanten, die den bestimmenden Quantenmechanismus in das Kondensat verlegt, verleitet häufig, diesen Weg als den einzig möglichen anzusehen und damit auf eine Quantelung des Gases selbst zu verzichten. Eine kritische Zusammenstellung der verschiedenen Argumente findet man bei Eucken[1]); aus ihr gewinnt man den Eindruck, dass die gewichtigeren Gründe für eine Gasentartung sprechen. In erster Linie ist es der Umstand, dass die chemischen Konstanten allotroper Modifikationen identisch sind.

Auch vom molekular-kinetischen Standpunkt aus lässt sich kein zwingender Grund finden, weshalb sich die Translation im Gegensatz zur Schwingung und Rotation der Quantelung entziehen sollte. Ein Gas ist, zum Unterschied vom kondensierten Körper, erst dann thermodynamisch bestimmt, wenn es in Wände eingeschlossen ist. Diese Wände bewirken nun die zur Bildung eines geschlossenen Integrals $\int pdq$ notwendigen Impulsänderungen, die im Falle der Schwingung durch stetig wirkende Kräfte erzeugt werden. Ja, es lässt sich leicht zeigen, dass man von einer harmonischen Schwingung durch äussere

[1]) Ergebnisse der exakten Naturw., Springer 1922, S. 146.

Begrenzung und abnehmende Kräfte auf adiabatischem Wege zu einer kräftefreien Reflexion zwischen Wänden gelangen kann. Damit ist die Quantelung reiner Translationen sozusagen legalisiert. Dass weiter im Inneren realer Gase Zusammenstösse von Molekülen untereinander an Stelle solcher an Wände treten müssen, erscheint nur folgerichtig. Beachtet man weiter die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, so sollte dem Gase keine Sonderstellung zukommen.

Nernst hat sein Theorem in diesem Sinne auf Gase angewandt und damit einen ganzen Komplex von Fragen aufgeworfen. In diesen Gedankengängen spielt die Existenz übersättigter Dämpfe eine bedeutende Rolle. Da nämlich gesättigte und, um so mehr, überhitzte Dämpfe sich der Entartung mit sinkender Temperatur immer mehr entziehen, so ist das Existenzgebiet der Entartung im wesentlichen an das Übersättigungsgebiet geknüpft. Sofort erhebt sich die Frage, ob dann die Realität der Gase eine grundsätzliche Bedeutung für das Entartungsproblem besitzt. Von verschiedenen Seiten[1]) ist dazu Stellung genommen worden; ich selber neigte anfangs zu einer solchen Auffassung. Nachdem jedoch durch Debye und Scherrer[2]), insbesondere aber durch M. Planck[3]) gezeigt war, dass durch Quantelung des idealen Gases der Anschluss an die Erfahrung gewonnen wird, scheint mir der Berücksichtigung der Realität der Gase nur mehr eine akzessorische, keine prinzipielle Bedeutung zuzukommen. Auf diese Fragen hoffe ich in einer späteren Arbeit zurückzukommen; an dieser Stelle werde ich mich nur der idealen Gase bedienen.

Nernst selber stand immer auf dem Standpunkt, dass thermodynamische Eigenschaften mit der Stabilität eines Systems nichts unmittelbar zu tun haben, in dem Sinne, dass man z. B. an dem sicherlich nicht stabilen Knallgas Kreisprozesse vornehmen kann, als wäre es ein einheitliches, stabiles System. Der Übertragung dieses Gedankens von einem chemisch auf ein physikalisch instabiles System, hier also ein übersättigtes Gas, scheint aber nichts im Wege zu stehen. Ist also einmal die Existenzmöglichkeit der Übersättigung, auch nur zeitlich begrenzt, nachgewiesen — und darin besteht kein Zweifel —, so ist die Verwendung solcher Systeme im Gedankenexperiment erlaubt.

Wir schliessen uns im folgenden dieser Auffassung an und stellen uns die Frage: Wie lautet die allgemeine Zustandsgleichung eines entartenden, idealen Gases, das den drei Hauptsätzen genügt?

---

[1]) R. Plank, Zeitschr. f. Physik **14**, 150 (1923).

[2]) P. Scherrer, Göttinger Nachr., 8. Juli (1916).

[3]) Berliner Ber., 8. Juni (1916).

§ 2. In seinen „Grundlagen des neuen Wärmesatzes“ hat Nernst bereits „Prolegomena“ für eine Theorie der Gasentartung aufgestellt und allgemeine thermodynamische Schlüsse daraus gezogen. Darüber hinaus hat er eine als provisorisch bezeichnete, spezielle Theorie auf quantentheoretischer Grundlage entworfen, die unter Voraussetzung einer Verteilungsfunktion nach Art wie bei Oszillatoren[1]) streng (nach Anbringung der in Fussnote 2 erwähnten Korrektur und unter der Annahme, dass der Joule-Thomson-Effekt für grosse T verschwindet) die Entartung beschreiben soll und den grossen Vorzug besitzt, zu einfachen Ausdrücken zu führen. Als Energiegleichung ergibt sich:

$$U = \frac{3}{2} RT \cdot \frac{1}{2} x \cdot \frac{e^x + 1}{e^x - 1}^{2}), \tag{1}$$

wo

$$x = \frac{\beta \nu}{T} = \frac{h^2 N^{2/3}}{4 \pi m k} \cdot \frac{1}{T v^{2/3}}$$

(N Loschmidtsche Zahl, v Molvolumen, U Energie im Mol).

Auf der Grundlage seiner Theorie des Phasenraums hat Planck[3]) eine andere Gleichung abgeleitet, die wohl sicherer begründet ist, dafür aber zu unübersichtlichen Ausdrücken führt. Aus ihr erhält man:

$$U = \frac{3}{2} RT \cdot \frac{2}{3} x \cdot \frac{\sum n(5) \cdot e^{-\frac{n(5)}{n(3)} x}}{\sum n(3) \cdot e^{-\frac{n(5)}{n(3)} x}}, \tag{2}$$

wo

$$n(5) = (n+1)^5 - n^5; \; n(3) = (n+1)^3 - n^3;$$

$$x = \frac{3h^2}{10mk} \cdot \left(\frac{3}{4\pi e}\right)^{2/3} \cdot \frac{1}{T v^{2/3}}$$

ist und die Summen über n von 0 bis ∞ zu erstrecken sind.

Beide Gleichungen unterscheiden sich in numerischer Beziehung nur unwesentlich voneinander; sie sind zudem die einzigen, die mit dem Experiment nicht in Widerspruch geraten.

---

[1]) Siehe: Nernst, „Grundlagen“ 1. Aufl., S. 164. Gleichung (138).

[2]) Siehe: Nernst, „Grundlagen“ 1. Aufl., S. 168. Infolge des Ansatzes $\frac{3}{2} R\beta\nu$ statt $\frac{3}{4} R\beta\nu$ für die Nullpunktsenergie wird dort erhalten: $U = \frac{3}{2} RT \frac{x}{1 - e^{-x}}$; auf meine diesbezügliche Anfrage bezeichnete mir Herr Geheimrat Nernst den erstgenannten Wert als durch ein Versehen entstanden, so dass die obige Gleichung (1) auch in seinem Sinne liegt.

[3]) Loc. cit.

Statt uns nun auf spezielle quantentheoretische Annahmen festzulegen, wollen wir einen anderen Weg einschlagen, der zwar nicht zur völlig expliziten Lösung führt, dafür aber den Vorteil grosser Sicherheit bietet und diejenigen Schlüsse zu ziehen gestattet, auf die es uns wesentlich ankommt.

Wir fordern von der Energie- bzw. Zustandsgleichung, dass sie den drei Hauptsätzen genügt. Ausserdem benötigen wir einer für ideale Gase gültigen Beziehung, von der wir annehmen dürfen, dass sie auch im Entartungsgebiet noch gültig ist.

Diskussion einer Hilfsgleichung.

§ 3. Die Eigenart der Quantenstatistik erblicken wir im Begriff der Temperatur, die also in unserer Hilfsgleichung nicht erscheinen darf. Die Begriffe der (kinetischen) Energie und des Druckes werden anscheinend durch die Quantentheorie in keiner Weise modifiziert. Nun gibt die klassische Statistik der idealen Gase die Beziehung:

$$pv = \frac{2}{3} U. \tag{3}$$

Sie lässt sich mit Hilfe des Virialtheorems streng ableiten. Dieses ist aber von so allgemeiner Form, dass vorerst kein Grund einzusehen ist, weshalb es bei einem entartenden Gase versagen sollte. Insbesondere enthält es keine Annahmen über das Verteilungsgesetz, dem das Gas unterworfen ist. Dass Gleichung (3) tatsächlich unabhängig von der Verteilung der Geschwindigkeiten ist, geht aus dem von Maxwell[1]) gegebenen Beweis seines Verteilungsgesetzes zwingend hervor. Bezeichnet $F(u, v, w)$ die Wahrscheinlichkeitsfunktion der drei Geschwindigkeitskomponenten u, v, w, so folgt durch eine einfache Betrachtung für den Druck:

$$p = \frac{1}{3} Nm \int du \int dv \int dw \, (u^2 + v^2 + w^2) \cdot F(u, v, w)$$

und für die Energie in der Volumeneinheit:

$$\frac{U}{v} = \frac{1}{2} Nm \int du \int dv \int dw \, (u^2 + v^2 + w^2) \cdot F(u, v, w).$$

Durch Division beider folgt (3), wobei die Wahrscheinlichkeitsfunktion F herausfällt; Gleichung (3) gilt also auch bei beliebiger Geschwindigkeitsverteilung. Können wir nun zeigen, dass Gleichung (3) in Verbindung mit den drei Hauptsätzen zu einer Form der Energie-

[1]) Siehe z. B. O. E. Meyer: Die kinetische Theorie der Gase, 1899, Anhang, S. 1.

gleichung führt, die mit den speziellen Gleichungen (1) und (2) nicht im Widerspruch steht, so haben wir erstens bewiesen, dass (3) auch für das entartete Gas gilt, und zweiten dürfen wir als hinreichende, freilich nicht notwendige Folgerung schliessen, dass sich der Entartungszustand gegenüber dem normalen durch eine andersgeartete Verteilungsfunktion charakterisiert.

Ableitung der allgemeinen Zustandsgleichung.

§ 4. Wir stellen uns also die Frage: Welche allgemeine Form muss die Zustandsgleichung besitzen, damit sie in Verbindung mit (3) die drei Hauptsätze der Thermodynamik erfüllt? Wir gehen dazu aus von der Beziehung zwischen der Energie und der Temperatur.

Die klassische kinetische Theorie führt zu: $U = \frac{3}{2} RT$. In Verbindung mit (3) liefert das die gewöhnliche Gasgleichung: $pv = RT$. Nach dem Vorgange von Nernst betrachten wir eine isotherme Volumänderung von v_1 auf v_2. Die von aussen dazu aufzuwendende Arbeit A ist:

$$A = -\int_{v_1}^{v_2} p\,dv = RT \ln \frac{v_1}{v_2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial A}{\partial T} = R \ln \frac{v_1}{v_2}.$$

Nach dem 3. Hauptsatz sollte sein $\lim_{T=0} \frac{\partial A}{\partial T} = 0$. Da das nicht erfüllbar ist, muss unser Ansatz unzureichend sein.

Wir setzen allgemeiner: $U = \frac{3}{2} R\varphi(T)$, also mit (3) $pv = R\varphi(T)$ und führen denselben Prozess durch:

$$A = R\varphi(T) \ln \frac{v_1}{v_2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial A}{\partial T} = R \ln \frac{v_1}{v_2} \varphi'(T).$$

Nach dem 3. Hauptsatz soll dies für $T = 0$ verschwinden, was durch Wahl der noch verfügbaren Funktion φ erreicht werden kann. Andererseits muss aber auch die Gleichung

$$A - \Delta U = T \frac{\partial A}{\partial T} \text{ (1. und 2. Hauptsatz)} \tag{4}$$

erfüllt sein. Da nach unserem Ansatz U nicht vom Volumen abhängt, ist bei dem gedachten Prozess $\Delta U = U_{v_2} - U_{v_1} = 0$. Aus (4) wird nun:

$$R\varphi(T) \ln \frac{v_1}{v_2} = R \ln \frac{v_1}{v_2} T\varphi'(T) \quad \text{oder} \quad \varphi(T) = T\varphi'(T).$$

Die Lösung der Differentialgleichung lautet: $\varphi(T) = \text{const.} \cdot T$, und $\varphi'(T) = \text{const.}$ Wegen des dritten Hauptsatzes muss nach oben sein: $\varphi'(T)_{T=0} = 0$; also allgemein $\varphi'(T) = 0$; oder $\varphi(T) = 0$. In unsere Ausgangsgleichung eingesetzt, folgt: $U = 0$. Der Ansatz ist also ebenfalls unbrauchbar.

Wir haben also ganz allgemein anzusetzen:

$$U = \frac{3}{2} R\varphi(T, v); \quad \text{also} \quad pv = R\varphi(T, v). \tag{5}$$

Wir verfahren wieder wie oben und erhalten:

$$A = -R\int_{v_1}^{v_2} \frac{\varphi(T, v)}{v} dv, \quad \text{und} \quad \frac{\partial A}{\partial T} = -R\int_{v_1}^{v_2} \frac{\partial \varphi(T, v)}{\partial T} \cdot \frac{dv}{v}.$$

Weiter ergibt sich:

$$\Delta U = U_{v_2} - U_{v_1} = \frac{3}{2} R[\varphi]_{v_1}^{v_2}.$$

Dies alles in (4) eingesetzt, ergibt:

$$-R\int_{v_1}^{v_2} \frac{\varphi}{v} dv - \frac{3}{2} R[\varphi]_{v_1}^{v_2} = -RT\int_{v_1}^{v_2} \frac{\partial \varphi}{\partial T} \cdot \frac{dv}{v}.$$

Wir betrachten nun die obere Grenze als Variable und differenzieren nach ihr, wobei wir den Index fortlassen. Nach einer kleinen Umformung folgt:

$$\varphi + \frac{3}{2} v \frac{\partial \varphi}{\partial v} = T \frac{\partial \varphi}{\partial T}. \tag{6}$$

Das allgemeine Integral dieser linearen Differentialgleichung lautet:

$$\Phi\left(T \cdot v^{2/3}, \frac{\varphi}{T}\right) = 0,$$

wo Φ eine beliebige Funktion bedeutet. Wir schreiben dafür explizit:

$$\varphi = T \cdot \psi\left(\frac{C}{Tv^{2/3}}\right), \tag{7}$$

worin ψ eine neue Funktion ist. Die Konstante C muss aus Dimensionsgründen auftreten, damit das Argument eine reine Zahl wird. (7) in (5) eingesetzt, liefert:

$$U = \frac{3}{2} RT\psi\left(\frac{C}{Tv^{2/3}}\right) \tag{8}$$

und

$$pv = RT\psi\left(\frac{C}{Tv^{2/3}}\right). \tag{9}$$

Dies sind die gesuchten Gleichungen. Damit sie den 3. Hauptsatz erfüllen, haben wir jedoch noch eine Bedingung aufzustellen. Wir erhalten, wie oben, für:

$$\frac{\partial A}{\partial T} = -R\int_{v_1}^{v_2} \frac{\psi + T\frac{\partial \psi}{\partial T}}{v} dv.$$

Damit nun $\lim_{T=0} \frac{\partial A}{\partial T} = 0$ ist, muss gelten:

$$\left(\psi + T\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_{T=0} = 0, \tag{10}$$

eine Bedingung, die natürlich immer erfüllbar ist, da über ψ noch nicht verfügt wurde.

§ 5. Wir prüfen nun, ob unsere Gleichungen tatsächlich so allgemein sind, dass sie die aus speziellen quantentheoretischen Annahmen hergeleiteten umfassen. Ein Vergleich von (8) mit (1) bzw. (2) lehrt, dass das der Fall ist; also enthalten (8) und (9) mit der Bedingung (10) zusammen den entarteten Zustand. In diesem gilt somit auch das Virialtheorem. Weiter dürfen wir das Gleichungssystem (8) (9) (10) allen unseren weiteren Betrachtungen zugrunde legen, da es alle speziellen Lösungen in sich enthält.

Über die Funktion ψ und die Grösse C lässt sich aus der Thermodynamik und Gleichung (3) heraus nichts aussagen. Wir nennen das Argument dieser Funktion x, setzen also:

$$\frac{C}{Tv^{2/3}} = x \tag{11}$$

und bemerken für später, dass:

$$\frac{\partial x}{\partial T} = -\frac{x}{T} \quad \text{und} \quad \frac{\partial x}{\partial v} = -\frac{2}{3}\frac{x}{v} \tag{12}$$

ist. Betrachten wir weiter v als unabhängige, aber endliche Variable, so wird $x_{T=0} = \infty$, und $x_{T=\infty} = 0$. Endlich führen wir noch die Abkürzung α ein durch:

$$\alpha = \frac{x}{\psi} \cdot \frac{d\psi}{dx} = \frac{x\psi'}{\psi}. \tag{13}$$

Unter der Temperatur $T = \infty$ verstehen wir eine solche, bei der die Entartung keine Rolle mehr spielt; praktisch genügen relativ tiefe Temperaturen. Bei Grenzwerten soll sich der Index immer auf T beziehen, ein Klammerwert auf x, so dass z. B. $\psi(0) = \psi_\infty = \psi$ für $T = \infty$ bedeutet.

Diskussion der Zustandsgleichung.

Wenn wir auch über die Funktion ψ nichts wissen, so dürfen wir sie doch an der Stelle $x = 0$ entwickeln, also

$$\psi(x) = \psi(0) + x\psi'(0) + \frac{x^2}{2!}\psi''(0) + \cdots, \tag{14}$$

und

$$\psi'(x) = \psi'(0) + x\psi''(0) + \frac{x^2}{2!}\psi'''(0) + \cdots \tag{15}$$

Bilden wir $T\psi$ und gehen zur Grenze $T = \infty$ über, so wird unter Berücksichtigung von (11):

$$(T\psi)_\infty = T_\infty\,\psi(0) + \frac{C}{v^{2/3}}\psi'(0). \tag{16}$$

Damit werden (8) und (9):

$$\left.\begin{aligned} U_\infty &= \frac{3}{2}RT_\infty\psi(0) + \frac{3}{2}\frac{RC}{v^{2/3}}\psi'(0) \\ \text{und} \qquad p_\infty &= \frac{RT_\infty}{v}\psi(0) + \frac{RC}{v^{5/3}}\psi'(0). \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Ist $\psi'(0) \lesseqgtr 0$, so gehen diese Gleichungen nicht völlig in die klassischen über, auch wenn $\psi(0) = 1$ sein sollte; vielmehr erhalten wir einen konstanten Energie- bzw. Druckdefekt (oder Überschuss), über deren Existenz unsere Grundlagen nichts lehren. Jedenfalls dürfen wir sie nicht von vornherein unterdrücken.

Nun bilden wir C_v (spez. Wärme) aus (8):

$$\left.\begin{aligned} C_v = \frac{\partial U}{\partial T} &= \frac{3}{2}R\left(\psi + T\frac{\partial\psi}{\partial T}\right) = \frac{3}{2}R(\psi - x\psi') \\ &= \frac{3}{2}R\left(\psi(0) - \left(1 - \frac{1}{2!}\right)x^2\psi''(0) - \ldots\right) \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Mit (14) und (15) ergibt sich, wenn wir zur Grenze $T = \infty$ gehen:

$$C_{v(T=\infty)} = \frac{3}{2}R\psi(0) \tag{19}$$

und

$$(TC_v)_{T=\infty} = \frac{3}{2}RT\psi(0). \tag{19a}$$

Auch hier könnten wir wieder das Resultat aller statistischen Erfahrungen benutzen und $\psi(0) = 1$ setzen. Um uns jedoch ganz frei von ausserhalb liegenden Theorien zu machen, wollen wir diesen Schritt auf später verschieben und (19) in voller Allgemeinheit verwenden.

Weiter erhalten wir aus (8) und (9) beim Grenzübergang $T = 0$ unter Berücksichtigung von (11):

$$\left.\begin{aligned} U_0 &= \frac{3}{2}\frac{RC}{v^{2/3}}\left(\frac{\psi}{x}\right)_0, \\ \text{und} \qquad p_0 &= \frac{RC}{v^{5/3}}\left(\frac{\psi}{x}\right)_0. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Nun können wir die Bedingungsgleichung (10) schreiben:

$$\left(\psi + T\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_{T=0} = 0 = (\psi - x\psi')_{T=0}.$$

Da nach (11) $x_{T=0} = \infty$ ist, dürfen wir hier durch x dividieren:

$$\left(\frac{\psi}{x} - \psi'\right)_{T=0} = 0;$$

oder

$$\left(\frac{\psi}{x}\right)_0 = \psi'(\infty).$$

Damit wird (20):

$$\left.\begin{aligned} U_0 &= \frac{3}{2}\frac{RC}{v^{2/3}}\psi'(\infty), \\ \text{und} \qquad p_0 &= \frac{RC}{v^{5/3}}\psi'(\infty). \end{aligned}\right\} \tag{20a}$$

Die Endlichkeit auch dieser Grössen, der Nullpunktsenergie und des Nullpunktsdruckes, ist wieder nicht erkennbar; sie erweisen sich aber als Volumfunktionen. Schliesslich folgt aus (18) und (10):

$$C_{v\,(T=0)} = 0. \tag{21}$$

§ 7. Nunmehr wollen wir in voller Allgemeinheit einige später zu verwendende thermodynamisch wichtige Beziehungen ableiten, die sich lediglich auf den drei Hauptsätzen und dem Hülfssatz (3) aufbauen. Wir geben die Resultate in Form einer Tabelle, deren erste Spalte die Funktion, deren zweite den klassischen Wert für ideale Gase, deren dritte den Wert für entartende ideale Gase enthält [$\alpha = \frac{x\psi'}{\psi}$, siehe (13)].

Die Funktionen fügen sich in der von uns gewählten Form in ein recht einfaches System. Hierzu ist noch folgendes zu bemerken: Während man sonst zur Aufstellung des Beziehung $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0$ eine besondere, nicht in der Zustandsgleichung oder der Thermodynamik begründete Erfahrung benötigt, folgt für das entartete Gas eine ganz

bestimmte Beziehung (siehe Tabelle 1) ohne eine solche Hinzunahme, allein durch die Gleichung (3) und den III. Hauptsatz.

Wir wollen nun zuerst die Entropie und die freie Energie unseres Gases ableiten.

Tabelle 1.

	Klassisch	Entartet
p	$\frac{RT}{v}$	$\frac{RT}{v}\psi$
$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$	$\frac{p}{T}=\frac{R}{v}$	$\frac{p}{T}(1-\alpha)=\frac{R}{v}\psi(1-\alpha)$
$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$	$-\frac{p}{v}=-\frac{RT}{v^2}$	$-\frac{p}{v}\left(1+\frac{2}{3}\alpha\right)=-\frac{RT}{v^2}\psi\left(1+\frac{2}{3}\alpha\right)$
$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$	$\frac{v}{J}=\frac{R}{p}$	$\frac{v}{T}\frac{1-\alpha}{1+\frac{2}{3}\alpha}=\frac{R}{p}\psi\frac{1-\alpha}{1+\frac{2}{3}\alpha}$
U	$\frac{3}{2}RT=\frac{3}{2}pv$	$\frac{3}{2}RT\psi=\frac{3}{2}pv$
$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$	0	$-\frac{RC}{v^{5/3}}\psi'=-p\alpha=-\frac{RT}{v}\psi\alpha$
$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$	0	$v\frac{\alpha}{1+\frac{2}{3}\alpha}$
$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p$	$\frac{3}{2}p$	$\frac{3}{2}p=\frac{3}{2}\frac{RT}{v}\psi$
$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$	$\frac{3}{2}R=\frac{3}{5}C_p$	$\frac{3}{2}R\psi\frac{1-\alpha}{1+\frac{2}{3}\alpha}=\frac{3}{5}C_p$
$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v$	$\frac{3}{2}v$	$\frac{3}{2}v$
$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v=C_v$	$\frac{3}{2}R$	$\frac{3}{2}R\psi(1-\alpha)$
C_p	$\frac{5}{2}R$	$\frac{5}{2}R\psi\frac{1-\alpha}{1+\frac{2}{3}\alpha}$
$\varkappa=\frac{C_p}{C_v}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{5}{3}\cdot\frac{1}{1+\frac{2}{3}\alpha}$
C_p-C_v	R	$R\psi\frac{(1-\alpha)^2}{1+\frac{2}{3}\alpha}$
$E=\int_0^T C_v dT$	$\frac{3}{2}RT$	$\frac{3}{2}RT\left[\psi-\varkappa\left(\frac{\psi}{\varkappa}\right)_0\right]$

Entropiekonstante und chemische Konstante.

§ 8. Es ist allgemein:

$$dS = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv + p\,dv\right].$$

Nach Tabelle 1 ergibt das:

$$dS = \frac{3}{2}\frac{R}{T}\psi(1-\alpha)\,dT + \frac{R}{v}\psi(1-\alpha)\,dv\,.$$

Andrerseits ist:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T}dT + \frac{\partial S}{\partial v}dv\,.$$

Wie man sich leicht überzeugt, werden die Gleichungen befriedigt durch:

$$S = \frac{3}{2}R\left[\psi - \int_{\infty}^{x}\frac{\psi}{x}\,dx - \psi(\infty)\right]. \tag{22}$$

Es ist nämlich:

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{3}{2}R\left(\psi' - \frac{\psi}{x}\right)\frac{\partial x}{\partial T} = \frac{3}{2}\frac{R}{T}(\psi - x\psi') = \frac{3}{2}\frac{R}{T}\psi(1-\alpha)\,,$$

und

$$\frac{\partial S}{\partial v} = \frac{3}{2}R\left(\psi' - \frac{\psi}{x}\right)\frac{\partial x}{\partial v} = \frac{R}{v}(\psi - x\psi') = \frac{R}{v}\psi(1-\alpha)\,.$$

Die Konstante $\psi(\infty)$ entspricht einem Werte $S_0 = 0$, womit wir also die Plancksche Fassung des III. Hauptsatzes einführen. Aus (22) ergibt sich nun, dass S, ebenso wie C_v, lediglich eine Funktion von x, also von $\frac{C}{Tv^{2/3}}$ ist, dass also die Variabeln T und v nicht einzeln auftreten. Wegen der Identität $\psi - \psi(\infty) = \int_{\infty}^{x}\psi' dx$ lässt sich (22) in die einfache Form bringen:

$$S = \frac{3}{2}R\int_{\infty}^{x}\frac{x\psi' - \psi}{x}\,dx = -\int_{\infty}^{x}\frac{C_v}{x}\,dx\,. \tag{23}$$

Halten wir v konstant, indem wir den Wert für x einsetzen, so erhalten wir unter Berücksichtigung der ausgeschriebenen Grenzen:

$$S = -\int_{\left(\frac{C}{Tv^{2/3}}\right)_{T=0}}^{\frac{C}{Tv^{2/3}}} C_v T\,d\frac{1}{T} = \int_0^T \frac{C_v}{T}\,dT \text{ (bei konstantem Volumen).}$$

Diese Gleichung entspricht vollkommen derjenigen kondensierter Stoffe, wie es sein muss.

Durch partielle Integration erhält man aus (23):

$$S = -C_v \ln x + \int_{\infty}^{x} \ln x \frac{dC_v}{dx} dx, \tag{24}$$

indem man beachtet, dass das erste Glied für die untere Grenze verschwindet, insofern $C_v = 0$ höherer Ordnung wird, als $\ln x$ gegen ∞ wächst.

Setzen wir $x = \frac{C}{Tv^{2/3}}$, also mit (9) $x = \frac{C}{T^{5/3}} \left(\frac{p}{R\psi}\right)^{2/3}$ in das erste Glied von (24) ein, so folgt:

$$\left.\begin{aligned} S = \frac{5}{3} C_v \ln T - \frac{2}{3} C_v \ln p \\ + \left[\frac{2}{3} C_v \ln R\psi - C_v \ln C + \int_{\infty}^{x} \ln x \frac{dC_v}{dx} dx\right]. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Die beiden ersten Glieder entsprechen der Klassik, die eingeklammerte Grösse ist die sogenannte Entropiekonstante, die hier jedoch nur den Charakter einer Pseudokonstanten besitzt. Für $T = 0$ verschwindet sie infolge der oben erwähnten Eigenschaft von C_v und des Gleichwerdens der Grenzen. Für höhere Temperaturen konvergiert sie ausserordentlich schnell gegen die Grenze S_0, die „Entropiekonstante". Mit (19) wird:

$$S_0 = R\left[\psi(0)\left(\ln R\psi(0) - \frac{3}{2} \ln C\right) + \frac{1}{R}\int_{\infty}^{0} \ln x \frac{dC_v}{dx} dx\right]. \tag{26}$$

Dieses in voller Allgemeinheit aus den drei Hauptsätzen folgende Resultat wollen wir auf die spezielle von Nernst angegebene Gasgleichung (1) anwenden. Hier wird

$$\psi(0) = 1, \quad x = \frac{\beta\nu}{T}, \quad C_v = \frac{3}{2} R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \text{ und } C = \frac{h^2 N^{2/3}}{4\pi m k}.$$

Von Interesse ist besonders das letzte Glied der Klammer von (26). Wir haben in Fig. 1 $\frac{1}{R} \ln x \frac{dC_v}{dx}$ als Funktion von x aufgetragen. Das Integral wird dann durch die algebraische Summe der schraffierten Flächen dargestellt; es ist wesentlich positiv. Den grössten Anteil liefert das Gebiet zwischen $T = \frac{1}{2}\beta\nu$ und $\frac{1}{6}\beta\nu$, während das Gebiet $T > \beta\nu$ nur unmerklich beiträgt. Der Inhalt hängt nur von der Form

der Funktion $\psi(x)$, nicht vom Argument x selber ab, insbesondere nicht vom Molekulargewicht. Für Gase mit nichtindividuellen, d. h. punktförmigen, kräftefreien Atomen ist zu erwarten, dass $\psi(x)$ bei allen identisch ist; somit gilt das auch für das Integral.

Machen wir nun einen kurzen Abstecher in das Gebiet realer Gase. Bei ihnen dürfen wir diese Voraussetzung nicht mehr ohne weiteres machen; die Atomdimensionen und die van der Waalsschen Kräfte können sehr wohl einen Einfluss auf ψ ausüben, namentlich in einem Temperaturgebiet, das nur geringe kinetische Energien umfasst. Dann wird aber auch das Integral einen anderen Inhalt bekommen. Die Entropiekonstante realer Gase wird also nicht ausschliesslich von der Grösse C und ihrem Parameter m (Molekulargewicht) abhängen,

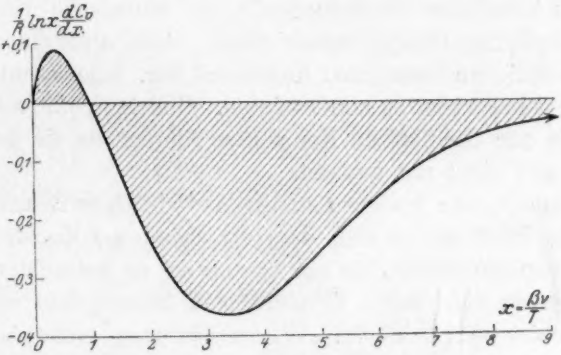


Fig. 1.

sondern auch von der Funktion der spezifischen Wärme; diese aber wird von den van der Waalsschen Grössen beeinflusst. Wir werden darauf noch zurückkommen.

§ 9. Wir kehren zu unserm idealen Gase zurück und wollen nun die freie Energie F berechnen.

Aus (8) und (22) erhalten wir:

$$F = U - TS = \frac{3}{2} RT\left(\int_{\infty}^{x} \frac{\psi}{x}\, dx + \psi(\infty)\right); \tag{27}$$

oder auch mit (23):

$$F = \frac{3}{2} RT\psi + T\int_{\infty}^{x} \frac{C_v}{x}\, dx\,. \tag{28}$$

Auf dem gleichen Wege wie oben (partielle Integration und Ersatz von x) erhalten wir schliesslich:

$$\left.\begin{aligned} F = \frac{2}{3} RT\psi - \frac{5}{3} C_v T \ln T + \frac{2}{3} C_v T \ln p \\ - T\left[\frac{2}{3} C_v \ln R\psi - C_v \ln C + \int_{\infty}^{x} \ln x \frac{dC_v}{dx} dx\right]. \end{aligned}\right\} \quad (29)$$

Diese Ausdrücke sind gleichwertig und beanspruchen Gültigkeit bis zum absoluten Nullpunkt. Damit sind die Eigenschaften unseres entarteten Gases allgemein festgelegt.

Um nun zur „chemischen Konstanten" zu gelangen, bedarf es einiger grundsätzlicher Überlegungen. Die chemische Konstante ist ein Bestandteil der Dampfdruckgleichung, stellt also eine Beziehung zwischen gesättigtem Dampf und Kondensat her. Nun ist unser ideales Gas gar nicht imstande, zu kondensieren. Gleichung (29) allein könnte also niemals zur chemischen Konstanten führen, da sie den kondensierten Zustand nicht mit umfasst.

Wenn man[1]) nun trotzdem zu einem eindeutigen Resultat gelangt, so hängt das damit zusammen, dass die chemische Konstante, genau wie die Entropiekonstante, als ein Grenzwert zu betrachten ist. Man hat also sogleich auf höhere Temperaturen überzugehen und auf das Entartungsgebiet zu verzichten. Weiter hat man einen Ansatz über den Energieunterschied des Dampfes und des Kondensats beim absoluten Nullpunkt zu machen, den man als λ_0 zu bezeichnen pflegt. Wir werden später sehen, dass das zwar zahlenmässig richtig ist, dass aber andererseits λ_0 nicht als Verdampfungs„wärme" aufgefasst werden darf, was dem Wesen der Gasentartung widerspricht, Da nämlich λ thermodynamisch als Q-Grösse zu betrachten ist, so folgt aus den Hauptsätzen: $A - U = Q$; $A_0 = U_0$; also: $Q_0 = 0$. Danach würde $\lambda_0 = 0$. Der scheinbare Widerspruch wird sich im Laufe unserer Betrachtungen lösen. Hier nehmen wir das Resultat voraus: beschränken wir uns ausdrücklich auf höhere Temperaturen, so dürfen wir mit einem endlichen λ_0, das wir hier λ_0' bezeichnen wollen, in hergebrachter Weise operieren. Damit verzichten wir aber auf die vollständige Lösung des Problems. Diese können wir erst an späterer Stelle geben.

---

[1]) Z. B. W. Nernst: Grundlagen (1918), S. 165 ff. und M. Planck, Wärmestrahlung, 4. Aufl., S. 221.

§ 10. Wir gehen aus von der strengen Gleichung:

$$F_{\text{kond}} - F_{\text{gas}} = pv\,, \tag{30}$$

wobei v_{kond} unterdrückt ist.

Für den Nullpunkt verschwindet nach (29) F_{gas}, und wir haben in dem oben angedeuteten Sinne zu setzen:

$$F_{\text{kond}\,(T=0)} = -\lambda_0'\,.$$

Um die Rechnung nicht unnötig zu erschweren, wollen wir die Änderung des Energieinhalts des Kondensats bei höheren Temperaturen unterdrücken; die diesbezüglichen Glieder sind für das Folgende ohne Belang. Wir haben also $F_{\text{kond}} = -\lambda_0'$ bei beliebigen Temperaturen.

Für F_{gas} erhalten wir beim Übergang zu hinreichend grossen Temperaturen nach (29), wobei wir die Grenzbedingungen (16) und (19a) für $T\psi$ und TC_v beachten:

$$F_{\text{gas}\,(T=\infty)} = \frac{3}{2}RT\psi(0) + \frac{3}{2}\frac{RC}{v^{2/3}}\psi'(0) - \frac{5}{2}RT\psi(0)\ln T + RT\psi(0)\ln p$$

$$- RT\left[\psi(0)\ln R\psi(0) - \frac{3}{2}\psi(0)\ln C + \frac{1}{R}\int_{\infty}^{0}\ln x\,\frac{dC_v}{dx}\,dx\right].$$

Endlich haben wir nach (17):

$$(pv)_{T=\infty} = RT\psi(0) + \frac{RC}{v^{2/3}}\psi'(0)\,.$$

Dies alles in (30) eingesetzt, liefert:

$$\left.\begin{aligned}\ln p = &-\frac{1}{RT\psi(0)}\left(\lambda_0' + \frac{5}{2}\frac{RC}{v^{2/3}}\psi'(0)\right) + \frac{5}{2}\ln T\\ &+\left[\ln R\psi(0) - \frac{3}{2}\ln C - \frac{5}{2} + \frac{1}{R\psi(0)}\int_{\infty}^{0}\ln x\,\frac{dC_v}{dx}\,dx\right].\end{aligned}\right\} \tag{31}$$

Damit haben wir die für höhere Temperaturen gültige Dampfdruckgleichung in sehr allgemeiner Form gefunden. Der Umstand, dass neben λ_0 noch ein Zusatzglied auftritt, wird uns später beschäftigen. Das Glied in der eckigen Klammer ist die chemische Konstante i; sie ist mit der Entropiekonstanten S_0 verbunden durch:

$$i = \frac{S_0}{R\psi(0)} - \frac{5}{2}\,. \tag{32}$$

Auch i wird durch das in Fig. 1 dargestellte Integral wesentlich mitbestimmt. Infolgedessen gelten auch für die chemische Konstante die Überlegungen, die wir oben für S_0 anstellten. In einem realen Gase sollte es demnach durchaus möglich sein, dass i nicht nur vom

Atomgewicht abhängt, sondern auch von andern individuellen Eigenschaften der Atome. Nach einer zusammenfassenden Neuberechnung einer Reihe von chemischen Konstanten durch Simon[1]) ergeben sich in der Tat bei zahlreichen Stoffen recht beträchtliche Abweichungen vom theoretischen Wert, und zwar findet er einen unverkennbaren Zusammenhang mit den Verdampfungswärmen, dass heisst charakteristischen Grössen im Sinne der van der Waalsschen Kräfte. Ein Schluss auf die Richtung oder gar die Grösse der zu erwartenden Abweichungen lässt sich aus (31) jedoch nicht ziehen, da diese Gleichung sich nur auf ideale Gase bezieht.

Wir wollen (31) wieder an der speziellen Nernstschen Funktion prüfen. Bei dieser ist, wie sich aus (1) ergibt: $\psi(0) = 1$ und $\psi'(0) = 0$. (31) nimmt dann die einfache Form an:

$$\ln p = -\frac{\lambda_0'}{RT} + \frac{5}{2}\ln T + \left[\ln R - \frac{3}{2}\ln\frac{h^2N^{2/3}}{4\pi mk} - \frac{5}{2} + \frac{1}{R}\int_{\infty}^{0}\ln x\,\frac{dC_v}{dx}dx\right].$$

Weiter ist hier

$$\psi(x) = \frac{x}{e^x - 1} + \frac{x}{2};$$

also

$$C_v = \frac{3}{2}R\,\frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2};$$

und

$$C_{v\,(T=\infty)} = \frac{3}{2}R.$$

Für das Integral folgt:

$$\int_{\infty}^{0}\ln x\,\frac{dC_v}{dx}dx = [C_v\ln x]_{\infty}^{0} - \int_{\infty}^{0}\frac{C_v}{x}dx$$

$$= \frac{3}{2}R[\ln x]_0 + \frac{3}{2}R\left[\frac{xe^x}{e^x-1}\right]_x^0 - \frac{3}{2}R[\ln(e^x-1)]_x^0 = \frac{3}{2}R.$$

Also wird die chemische Konstante:

$$i = \ln Nk - \frac{3}{2}\ln\frac{h^2N^{2/3}}{4\pi mk} - \frac{5}{2} + \frac{3}{2} = \ln\frac{(4\pi m)^{3/2}k^{5/2}}{eh^3},$$

was natürlich mit dem von Nernst erhaltenen Wert übereinstimmt.

Würden wir eine andere Funktion, etwa die Nernst-Lindemannsche — lediglich als Beispiel! — verwenden, so ergibt sich für i ein Zusatzfaktor unter dem Logarithmus: $2^{5/4}$. Die explizite Form

[1]) F. Simon, dieser Band, S. 572.

unserer Ableitung ermöglicht ein nachträgliches Einsetzen auf einfachste Weise.

§ 11. Nunmehr wollen wir aus (31) einen Schluss von allgemeinerer Bedeutung ziehen. Gleichung (31) stützt sich ausschliesslich auf die drei Hauptsätze und den Hilfssatz (3); wir wollen jetzt den Schritt, den wir zu ihrer Aufstellung taten, wieder rückwärts tun, indem wir die Entartung gegen 0 konvergieren lassen. Wir kommen dann wieder zu einem klassisch idealen Gase, das als Grenzfall des entartenden aufgefasst wird. Da wir dann haben: $pv = RT$, wird jetzt nach (9): $\psi(x) = 1$ für alle Temperaturen und Volumina, und $\psi'(x) = 0$. Wenn aber $\psi(x) = \psi\left(\frac{C}{Tv^{2/3}}\right) = 1$ sein soll, unabhängig von T und v, so ist das nur möglich, wenn $C = 0$ ist. (Das heisst $x = 0$; im allgemeinen Fall wird $x = 0$ für $T = \infty$, oder $v = \infty$, also in den Fällen, wo wir ein klassisches Verhalten des Gases anzunehmen berechtigt sind). Damit wird aber das Glied in (31): $-\frac{3}{2}\ln C = +\infty$. Das Integral in (31) verschwindet dagegen, da $C_v = \frac{3}{2}R = \text{const}$, also $\frac{dC_v}{dx} = 0$, und zwar höherer Ordnung als $\ln x = -\infty$ ist. Daraus folgt nun unmittelbar: $i = \infty$.

Die Annahme eines nicht entartenden Gases führt also, so weit ich sehe, unausweichlich zu einem unendlich hohen Dampfdruck bei beliebigen Temperaturen. Wir müssen also umgekehrt schliessen:

Die Endlichkeit des Dampfdruckes führt mit Notwendigkeit auf die Entartung der Gase.

Wir glauben, in obigem den vollständigen Beweis für diesen Satz geliefert zu haben. Die Konstante C muss einen endlichen Wert besitzen, wenn wir nicht mit der Erfahrung in Widerspruch geraten wollen.

Es liegt hier ein Analogon zu der Frage vor, ob die Boltzmannsche Grösse H gleich 0 gesetzt werden darf, oder nur eine kleine, aber endliche Grösse besitzt. Erst die Quantentheorie hat sie festgelegt; und ebenso enthält unser C die Plancksche Konstante h.

Die Grenzbedingungen von $\psi(x)$.

§ 12. Wenn wir uns nunmehr zur Nullpunktsenergie wenden wollen, so bemerken wir zuerst: alle bisherigen allgemeinen Betrachtungen sind vollkommen unabhängig von der Existenz einer Nullpunktsenergie.

Wenn sich z. B. die spezielle Nernstsche Form einer ganz bestimmten N.-E. bedient, so geschieht das nicht aus irgend einem Zwange heraus, etwa durch das Nernstsche Theorem. Die N.-E. ist nach (20a) im wesentlichen durch $\psi'(\infty)$ festgelegt, ein Energiedefekt bei höheren Temperaturen nach (17) durch $\psi'(0) = \psi'_{T=\infty}$. Beide Grössen haben bisher keine wesentliche Rolle gespielt. Gasentartung und Nullpunktsenergie haben vom bisherigen Standpunkt aus gar nichts miteinander zu schaffen.

Wenn sie nun aber dennoch in eine engere Beziehung zueinander treten sollten, so kann dies nur auf Grund einer neuen Voraussetzung geschehen, die von den drei Hauptsätzen nicht umfasst wird. Diese Voraussetzung muss dann den Charakter einer Behauptung nach Art der Hauptsätze annehmen. Ob diese Behauptung den Tatsachen entspricht, kann nur aus späteren Folgerungen erkannt werden.

Von Interesse ist nun der Umstand, dass diese neue Behauptung — wie wir zeigen wollen — in enge Analogie zum Nernstschen Theorem tritt und gewissermassen eine Ergänzung zu diesem darstellt. Man kann sogar an eine Verschweissung beider zu einem Satze mit engerem Inhalt denken.

Wenn Nernst zu einer ganz bestimmten Aussage über die Grösse der N.-E. gelangt, und zwar einer Aussage, die nach dem folgenden grosse Wahrscheinlichkeit besitzt, so geschieht es durch eine implizite

$$U_x - U_0 = \int_0^\infty C_v dT. \tag{33}$$

Nun ist mit (17) und (20a):

$$U_x - U_0 = \frac{3}{2} R T_x \psi(0) + \frac{3}{2} \frac{RC}{v^{2/3}} (\psi'(0) - \psi'(\infty)), \tag{34}$$

und mit den Folgerungen aus III. und IV. wäre:

$$\int_0^\infty C_v dT = \frac{3}{2} R T_x.$$

Andererseits ist sicher:

$$\int_0^\infty C_v dT < \frac{3}{2} R T_x, \tag{35}$$

da C_v monoton von 0 bis $\frac{3}{2} R$ steigt. Beides ist unvereinbar; also schliessen sich III. und IV. aus.

Aus (33), (34) und (35) folgt allgemein:

$$\psi'(0) - \psi'(\infty) < 0.$$

Bei Gültigkeit von III. folgt daraus: $\psi'(\infty) > 0$, und damit weiter aus (20a): $U_0 > 0$, was mit (8) gibt: $\psi(\infty) = \infty$. In diesem Falle ist also eine endliche Nullpunktsenergie vorhanden.

Zur Unterscheidung von diesem Falle wollen wir alle Werte, die sich auf die Behauptung IV. beziehen, mit einem Strich versehen, was wir auch für die oben unter IV. notierten Werte nachgeholt denken wollen.

Bei Gültigkeit von IV. folgt aus (36): $\bar{\psi}'(0) < 0$, und damit aus (17): $\bar{U}_\infty < \frac{3}{2} R T_\infty$, indem nach I.: $\bar{\psi}(0) = 1$ ist. In diesem Falle haben wir also einen endlichen Energiedefekt bei $T = \infty$.

Schliesslich ist wegen (34) auch:

$$\psi'(0) - \psi'(\infty) = \bar{\psi}'(0) - \bar{\psi}'(\infty),$$

also

$$-\psi'(\infty) = \bar{\psi}'(0),$$

oder erweitert:

$$\frac{3}{2}\frac{RC}{v^{2/3}}\psi'(\infty) = -\frac{3}{2}\frac{RC}{v^{2/3}}\bar{\psi}'(0).$$

Nach (20a) und (17) bedeutet das: Die Nullpunptsenergie in Fall III. ist gleich dem Energiedefekt in Fall IV.
Einführung dieser neuen Annahme, worauf ich später zurückkommen werde.

Erst eine ausführliche Disskusion kann über die Berechtigung dieser Annahme entscheiden, und so stellt sich denn das Folgende als Erweiterung, nicht als Berichtigung der Nernstschen Ableitungen dar.

§ 13. Diese neue Grundannahme wollen wir in die vorläufige Fassung kleiden: Die durch die Entartung des Gases gegenüber der Klassik notwendig werdende Korrektur soll ein Minimum sein und nur soweit aufrecht erhalten werden, als es nötig ist, damit sich keine inneren Widersprüche ergeben.

Diese Annahme gestattet uns nun zwar nicht die völlige Darstellung der Funktion $\psi(x)$, wohl aber die ihres Verhaltens an den Stellen $x = 0$ und $x = \infty$.

Wir werden im Folgenden wieder T als die Variable und v als eine beliebige, aber endlich konstante Grösse betrachten; dann sind die zu untersuchenden Stellen $T = \infty$ und $T = 0$.

Wir betrachten nun die Behauptungen der Klassik.

I. Behauptung: $C_{v(T=\infty)} = \frac{3}{2} R.$

Mit (19) würde folgen: $\psi(0) = 1$. I. ist möglich.

II. Behauptung: $C_{v(T=0)} = \frac{3}{2} R.$

Nach (21) ist jedoch $C_{v(T=0)} = 0$. II. ist unmöglich; vielmehr gilt nach (18): $\psi(\infty) - x_\infty \psi'(\infty) = 0$.

III. Behauptung: $U_\infty = \frac{3}{2} R T_\infty$.

Mit (17) würde folgen: $\psi(0) = 1$; und $\psi'(0) = 0$. III. ist möglich.

IV. Behauptung: $\overline{U}_0 = 0$.[1]).

Aus (8) folgt: $\left(\frac{\overline{U}}{T}\right)_0 = \frac{3}{2} R \bar{\psi}(\infty) = \frac{0}{0} = \frac{\left(\frac{\partial \overline{U}}{\partial T}\right)_0}{1} = C_{v(T=0)} = 0,$

oder $\bar{\psi}(\infty) = 0.$

Aus (20a) folgt: $\overline{U}_0 = \frac{3}{2} \frac{RC}{v^{2/3}} \bar{\psi}'(\infty) = 0,$

also $\bar{\psi}'(\infty) = 0.$ IV. ist möglich.

Nun wolfen wir jedoch zeigen, dass III. und IV. sich gegenseitig ausschliessen. Jedenfalls muss allgemein gelten:

§ 14. Neben diesen Grenzwerten von ψ benötigen wir für das Spätere noch einiger anderer Ausdrücke, die wir nun bestimmen wollen. Es wird nach (13) für Fall III:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_0 &= \left(\frac{x\psi'}{\psi}\right)_{T=0} = \left(\frac{\psi}{x}\frac{dx}{d\psi}\right)_0 = -\left(\frac{T}{\psi}\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_0 = \\ &1 - \left(\frac{\psi + T\frac{\partial \psi}{\partial T}}{\psi}\right)_0 = 1. \\ \alpha_\infty &= 0. \\ \psi_0(1-\alpha_0) &= (\psi - x\psi')_0 = \left(\psi + T\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_0 = 0. \\ \psi_\infty(1-\alpha_\infty) &= (\psi - x\psi')_\infty = \left(\psi + T\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_\infty = 1. \end{aligned}\right\} \quad (37)$$

[1]) Die Überstreichungen gewinnen erst später Bedeutung.

Für den Fall IV erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} \bar{\alpha}_0 &= -n \text{ (siehe unten)} \\ \bar{\alpha}_\infty &= 0 \\ \bar{\psi}_0(1-\bar{\alpha}_0) &= 0 \\ \bar{\psi}_\infty(1-\bar{\alpha}_\infty) &= 1. \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

Der Fall $\bar{\alpha}_0$ erfordert eine besondere Betrachtung. Es ist:

$$\bar{\alpha}_0 = \left(\frac{x\bar{\psi}'}{\bar{\psi}}\right)_0 = \left(\frac{\frac{3}{2}RTx\bar{\psi}'}{\frac{3}{2}RT\bar{\psi}}\right)_0.$$

Der Nenner ist nun nach (8) gleich $\bar{U}$. Der Zähler lässt sich schreiben:

$$-\frac{3}{2}RT\cdot T\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial T} = +\frac{3}{2}RT\bar{\psi} - \frac{3}{2}RT\left(\bar{\psi}+T\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial T}\right) = \bar{U} - C_v T.$$

Also wird

$$\bar{\alpha}_0 = \left(\frac{\bar{U}-C_v T}{\bar{U}}\right)_0.$$

Nun ist für Fall IV:

$$\bar{U} = \int_0^T C_v dT,$$

so dass

$$\bar{\alpha}_0 = 1 - \left(\frac{C_v T}{\int_0^T C_v dT}\right)_0$$

wird.

Der Wert dieses Ausdruckes hängt davon ab, in welchem Grade C_v für $T=0$ verschwindet. Setzt man allgemein:

$$C_{v(T=0)} = \text{Const. } T^n_{(T=0)},$$

so wird:

$$\bar{\alpha}_0 = 1-(n+1) = -n. \tag{39}$$

Über n sagt der III. Hauptsatz nur aus, dass es $\leqq 1$ sein muss. Die beiden speziellen Theorien von Nernst und Planck (1) und (2) führen zu: $n=\infty$, was damit nicht im Widerspruch steht. Vergleicht man hiermit die Resultate für die $C_{v(T=0)}$ bei festen Körpern, so liefert die Einsteinsche Theorie: $n=\infty$, während die Erweiterung durch durch Debye zu: $n=3$ führt. Die Grösse n erweist sich also als

recht empfindlich gegenüber Änderungen in den speziellen Grundannahmen.

Wir stellen die Ergebnisse aus § 13 und 14 in Tabelle 2 zusammen: Unserer Grundannahme einer möglichst weitgehenden Näherung an die Klassik können wir gerecht werden durch

1. Behauptung I. und III., oder
2. Behauptung I. und IV.

I. und III. entspricht einer endlichen Nullpunktsenergie,
I. und IV. einer Nullpunktsenergie Null.

Tabelle 2.

		Mit Nullpunktsenergie					Ohne Nullpunktsenergie				
T	x	ψ	ψ'	α	$1-\alpha$	$\psi(1-\alpha)$	$\bar{\psi}$	$\bar{\psi}'$	$\bar{\alpha}$	$1-\bar{\alpha}$	$\bar{\psi}(1-\bar{\alpha})$
0	∞	∞	>0	1	0	0	0	0	$-n$	$1+n$	0
∞	0	1	0	0	1	1	1	<0	0	1	1

§ 15. Diese Werte wollen wir nun benutzen, um das Verhalten der in Tabelle 1 aufgestellten Funktionen an den Grenzen $T = 0$ und $T = \infty$ zu untersuchen. Wir stellen diese Grenzwerte in Tabelle 3 zusammen; neben den klassischen Werten stehen die einer Entartung entsprechenden, und zwar getrennt in solche mit, und solche ohne Nullpunktsenergie. Für die noch unbestimmte Grösse n haben wir die beiden Extremwerte $n = 1$ und $n = \infty$ gesondert angesetzt.

Vergleicht man Spalte 2 mit Spalte 3 bzw. 4 oder 5, so ergibt sich, dass ein Zusammenfallen mit der Klassik in keinem Falle besteht; die Entartung allein lässt den Limes für $T = 0$ der meisten Funktionen von dem der Klassik abweichen. Vergleicht man andererseits Spalte 6 mit Spalte 7 bzw. 8, so zeigt sich für 6 und 7 (bis auf die letzte Zeile)[1]) völlige Übereinstimmung, während 6 und 8 sich in mehreren Funktionen unterscheiden. Eine Anpassung an die Klassik ist nur im Falle des Vorhandenseins von Nullpunktsenergie möglich, und bezieht sich dann auf den Limes für $T = \infty$.

Wollen wir also unsere Grundannahme aus § 13 aufrecht erhalten, so führt sie mit Notwendigkeit auf die III. Behauptung des § 13, also auf:

$$U_x = \frac{3}{2} R T_x, \tag{40}$$

[1]) Die Abweichungen dieser Zeile beruhen darauf, dass das von 0 an erstreckte Integral keine Eigenschaft ausschliesslich hoher Temperaturen darstellt.

Tabelle 3.

	$T=0$				$T=\infty$		
	klass.	entartet mit N.-E.	entartet ohne N.-E.		klass.	entartet mit N.-E.	entartet ohne N.-E.
			$n=1$	$n=\infty$			
p	0	$\frac{RC}{v^{5/3}}\psi'(\infty)$	0	0	$\frac{RT}{v}$	$\frac{RT}{v}$	$\frac{RT}{v}+\frac{RC}{v^{5/3}}\bar{\psi}'(0)$
$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$	0	0	0	0	$\frac{R}{v}$	$\frac{R}{v}$	$\frac{R}{v}$
$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$	0	$-\frac{5}{3}\frac{RC}{v^{8/3}}\psi'(\infty)$	0	0	$-\frac{RT}{v^2}$	$-\frac{RT}{v^2}$	$-\frac{RT}{v^2}-\frac{RC}{v^{8/3}}\bar{\psi}'(0)$
$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$	∞	0	∞	∞	$\frac{v}{T}$	$\frac{v}{T}$	$\frac{v}{T}$
U	0	$\frac{3}{2}\frac{RC}{v^{2/3}}\psi'(\infty)$	0	0	$\frac{3}{2}RT$	$\frac{3}{2}RT$	$\frac{3}{2}RT+\frac{3}{2}\frac{RC}{v^{2/3}}\bar{\psi}'(0)$
$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$	0	$-\frac{RC}{v^{5/3}}\psi'(\infty)$	0	0	0	0	$-\frac{RC}{v^{5/3}}\psi'(0)$
$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$	0	$\frac{3}{5}v$	$-3v$	$\frac{3}{2}v$	0	0	0
$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p$	0	$\frac{3}{2}\frac{RC}{v^{5/3}}\psi'(\infty)$	0	0	$\frac{3}{2}\frac{RT}{v}$	$\frac{3}{2}\frac{RT}{v}$	$\frac{3}{2}\frac{RT}{v}+\frac{3}{2}\frac{RC}{v^{5/3}}\bar{\psi}'(0)$
$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$	$\frac{3}{2}R$	0	0	0	$\frac{3}{2}R$	$\frac{3}{2}R$	$\frac{3}{2}R$
$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v$	$\frac{3}{2}v$	$\frac{3}{2}v$	$\frac{3}{2}v$	$\frac{3}{2}v$	$\frac{3}{2}v$	$\frac{3}{2}v$	$\frac{3}{2}v$
$C_v=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$	$\frac{3}{2}R$	0	0	0	$\frac{3}{2}R$	$\frac{3}{2}R$	$\frac{3}{2}R$
C_p	$\frac{5}{2}R$	0	0	0	$\frac{5}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
$\frac{C_p}{C_v}=\varkappa$	$\frac{5}{3}$	1	5	0	$\frac{5}{3}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{5}{3}$
C_p-C_v	R	0	0	0	R	R	R
$E=\int_0^T C_v dT$	0	0	0	0	$\frac{3}{2}RT$	$\frac{3}{2}RT-\frac{3}{2}\frac{RC}{v^{2/3}}\psi'(\infty)$	$\frac{3}{2}RT+\frac{3}{2}\frac{RC}{v^{2/3}}\bar{\psi}'(0)$

während wir die IV. Behauptung, $\bar{U}_0=0$, fallen lassen müssen. Gleichzeitig können wir unsere Grundannahme in der bestimmten Form aussprechen:

Die durch die Entartung des Gases gegenüber der Klassik auftretende Korrektur soll im Limes für grosse T verschwinden.

Diese Hypothese, zu der wir durch Betrachtung der Tabelle 3 geführt wurden, hat nun auf einem ganz anderen Gebiete ein Analogon, das sich bisher ausgezeichnet bewährt hat: das Bohrsche Korrespondenzprinzip. Nach diesem gehen die Gesetze der quantenhaften Strahlung für wachsende Energien asymptotisch in die Gesetze der Klassik über. Wir erweitern dieses Prinzip, indem wir es auch für Gase als gültig annehmen.

Dieses erweiterte Korrespondenzprinzip (Korr.-Pr.) ist, wie wir gezeigt haben, als ein selbständiges Postulat zu betrachten und völlig unabhängig von der Aussage des III. H.-S. Beide stehen jedoch in einer eigenartigen Beziehung zueinander, auf die wir erst später eingehen wollen.

§ 16. Dass das Korrespondenzprinzip über die Aussage des III. H.-S. hinausgeht, ersieht man auch aus folgendem. Der Ausdruck der freien Energie eines idealen Gases enthält in der Klassik zwei willkürliche Konstanten[1]), deren eine rein additiv auftritt, während die andere mit dem Faktor T behaftet ist. Diese letztere wird nun durch den III. H.-S. festgelegt, während erstere durch das Korr.-Pr. eindeutig bestimmt ist zu $\frac{3}{2}\frac{RC}{v^{2/3}}\psi'(\infty) > 0$. Erst durch das Korr.-Pr. ist also über alle in der Thermodynamik auftretenden Integrationskonstanten verfügt. Die freie Energie (29) nimmt die Form an:

$$\left.\begin{aligned} F = &\int_0^T C_v\,dT - C_v T\ln T - \frac{2}{3}C_v T\ln v \\ &+ T\left[C_v\ln C - \int_\infty^x \ln x\,\frac{dC_v}{dx}\,dx\right] + \left[\frac{3}{2}\frac{RC}{v^{2/3}}\psi'(\infty)\right]. \end{aligned}\right\} \qquad (41)$$

In der Klassik würde nach obigem die erste Klammer $= -\infty$, die zweite $= 0$; nach dem III. H.-S. wird die erste Klammer endlich, nach dem Korr.-Pr. die zweite ebenfalls endlich. Jedoch sind beide nur als Pseudokonstanten aufzufassen, erstere für grosse T oder v, letztere für grosse v, wobei sie dann gleich 0 wird.

§ 17. Die Entscheidung zwischen Fall III und IV lässt sich natürlich nur experimentell erbringen. Gleichwohl scheint eine Diskussion über die inneren Wahrscheinlichkeiten der aus den beiden entgegenstehenden Behauptungen fliessenden Folgerungen möglich und zweckdienlich.

---

[1]) Siehe z. B. M. Planck, Thermodynamik.

Wir betrachten das Verhalten der Funktionen der Tabelle 1 bei ihrem Übergang von $T = 0$ zu $T = \infty$, und beginnen mit Fall IV (ohne N.-E.). Für die Grösse n soll [siehe (31) und folgendes] gelten:

$$1 \leqq n \leqq \infty.$$

Da nun alle speziellen Theorien auf $n = \infty$ führen, ist der Fall $n = 1$ äusserst unwahrscheinlich. Wir beschränken uns kaum, wenn wir fordern

$$2 \leqq n \leqq \infty.$$

Nach (31) ist dann

$$-2 \geqq \bar{\alpha}_0 \geqq -\infty.$$

Andererseits ist (Tabelle 2) $\bar{\alpha}_\infty = 0$. Also muss der Ausdruck $1 + \frac{2}{3}\bar{\alpha}$ bei steigender Temperatur irgend einmal sein Vorzeichen umkehren, während $1 - \bar{\alpha}$ immer positiv ist. Alle die Funktionen, die $1 + \frac{2}{3}\bar{\alpha}$ enthalten, wie

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p, \quad C_p, \quad \frac{C_p}{C_v}, \quad C_p - C_v,$$

haben also bei tiefsten Temperaturen ein Gebiet, in dem sie ein dem klassischen Verhalten entgegengesetztes besitzen. Hier würde also der Spannungskoeffizient positiv, der Ausdehnungskoeffizient negativ, ebenso C_p usw. Eine vernunftgemässe Interpretation dieser Eigenschaften scheint fast ausgeschlossen; zum mindesten erforderte sie eine völlige Umstellung unserer Vorstellungen.

Im Fall III (mit N.-E.) liegen diese Schwierigkeiten nicht vor. Da hier $\alpha_0 = 1$ und $\alpha_\infty = 0$ ist, tritt in dem erwähnten Ausdruck nirgends ein Vorzeichenwechsel ein; alle Vorgänge haben die von der Klassik vorgeschriebene Richtung, und begriffliche Schwierigkeiten treten nicht auf.

§ 18. Gegen Betrachtungen dieser Art könnte man einen Einwand erheben, auf den zuerst Planck[1]) hingewiesen hat. Hiernach soll für jeden Körper eine Temperatur angebbarer Grössenordnung existieren, auf die sie nicht herabsinken darf, ohne dass die Gesetze der Thermodynamik ihre Gültigkeit verlieren. Sicher ist das richtig für alle Grenzformeln, die dadurch enstanden sind, dass die von der Quantenstatistik geforderten Summen durch Integrale ersetzt wurden. Daran trägt aber nicht eigentlich die Thermodynamik schuld. Wenn auch die Zahl der

[1]) Wärmestrahlung, 4. Aufl., S. 217 ff.

Freiheitsgrade bei sinkender Temperatur so klein wird, dass der Begriff der Entropie z. B. seine Bedeutung zu verlieren scheint, so kann man sich diesen Einfluss kompensiert denken durch ein Anwachsen der Zeit, während der man statistisch mittelt. So liesse sich der Temperaturbegriff in erweiterter Auffassung bis zum Nullpunkt herunter aufrecht erhalten und mit ihm alle Resultate der Thermodynamik. Dieser Übergang lässt sich dadurch bewerkstelligen, dass man die Schwankungserscheinungen, die bei höheren Temperaturen eine untergeordnete Rolle spielen, in den Begriff der Entropie mit aufnimmt.

Die Hauptsätze lehren, dass beim abs. Nullpunkt die thermodynamische Grösse Q verschwindet. Alle dort vorhandene Energie ist als freie Energie zu betrachten. Das kann nicht anders aufgefasst werden, als dass der abs. Nullpunkt das Gebiet der reinen Mechanik darstellt. Diese auch von Nernst befürwortete Auffassung führt dazu, die reine Mechanik als stetigen Grenzfall der Thermodynamik zu betrachten. Das so gewonnene Bild ist in sich befriedigender, als ein konstruierter Gegensatz zwischen beiden.

Dass gerade die Annahme einer Nullpunktsenergie diese Schwierigkeit auch vorstellungsgemäss zu beheben scheint, wollen wir im folgenden darzustellen versuchen.

Gründe für die Existenz einer Nullpunktsenergie.

§ 19. Hierzu betrachten wir die Energiegleichung eines entartenden, mit N.-E. versehenen Gases in graphischer Darstellung (Fig. 2).

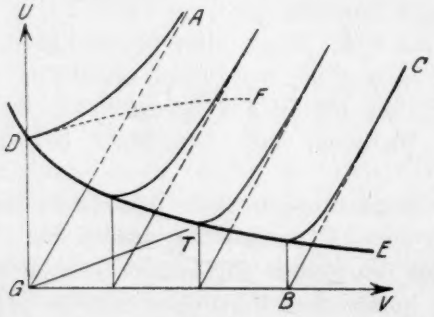


Fig. 2.

Wenn auch die Funktion ψ im einzelnen noch unbekannt ist, so kann über ihren Habitus kein Zweifel sein. Während die U-Fläche (als Funktion von T und v) für ein klassisches Gas durch die Ebene $GBCA$ gebildet wird, ist sie hier durch die Fläche $DECA$ gekennzeichnet.

Man kann sie sich dadurch entstanden denken, dass die Ecke des Blattes bei G nach D hochgeschlagen ist. Das Volumen bei G ist nicht gleich Null, sondern als willkürlich angenommen; die Figur setzt sich also noch nach links fort.

Soweit die Energie U unter der Ebene $GBCA$ verläuft, nennen wir sie „thermische" Energie; diese hat die Grösse $\frac{3}{2}RT$ und ist unabhängig vom Volumen. Den Abschnitt von U zwischen $GBCA$ und der Fläche $DECA$ nennen wir „athermische" Energie; den bisher gebrauchten Ausdruck „Nullpunktsenergie" benutzen wir, wie bisher, für die athermische Energie in der Ebene $T = 0$ (z. B.: GD).

Wir wollen nun einige Prozesse betrachten.

a) Isothermische Volumenänderung mit Arbeitsleistung (reversibel) am Nullpunkt selber.

Die Energie sei anfangs (20a):

$$U_1 = \frac{3}{2}\frac{RC}{v_1^{2/3}}\psi'(\infty);$$

nach der Volumenzunahme von v_1 auf v_2 (Weg $D \to E$) beträgt sie:

$$U_2 = \frac{3}{2}\frac{RC}{v_2^{2/3}}\psi'(\infty).$$

Die geleistete Arbeit ist:

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{RC}{v^{5/3}}\psi'(\infty)\,dv = -\frac{3}{2}RC\psi'(\infty)\cdot\left[\frac{1}{v^{2/3}}\right]_{v_1}^{v_2} = U_1 - U_2.$$

Die gesamte Energieabnahme erscheint als Arbeit und der Prozess verläuft adiabatisch. Solche adiabatisch-isothermen (Nullpunkts-)Prozesse fallen in das Gebiet der reinen Mechanik, die gerade durch sie charakterisiert sind. Einen Sinn hat jedoch eine solche Betrachtungsweise nur, soweit $\psi'(\infty)$ endlich ist. Nach Tabelle 2 ist das der Fall beim Vorhandensein von N.-E., wogegen $\overline{\psi}'(\infty) = 0$ ist. Im ersteren Falle verwandelt sich athermische in freie Energie, und nur hier hat der oben postulierte Grenzübergang von der Thermodynamik zur Mechanik einen physikalischen Inhalt.

b) Isothermische Volumenänderung wie oben, oberhalb des Nullpunktes.

Es ist

$$A = RT\int_{v_1}^{v_2}\frac{\psi}{v}\,dv.$$

Weiter ist nach Tabelle 1:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{v}\psi\alpha;$$

also wird die Energieabnahme:

$$U_1 - U_2 = RT\int_{v_1}^{v_2}\frac{\psi\alpha}{v}dv.$$

Für die aufgenommene Wärme Q folgt:

$$Q = RT\int_{v_1}^{v_2}\frac{\psi}{v}(1-\alpha)dv.$$

Nun ist

$$1 \geqq \alpha \geqq 0; \quad \text{also ist} \quad Q < A.$$

Die vom System geleistete Arbeit ist immer grösser als die zugeführte Wärme; der Überschuss wird wieder aus U durch Verwandlung athermischer in thermische Energie gedeckt. Im Falle IV (ohne N.-E.) wäre dagegen wegen $-n \leqq \bar{\alpha} \leqq 0$ immer $Q > A$. Ein Teil der zugeführten Wärme würde also zur isothermen Vergrösserung von U verbraucht, ein Vorgang, der physikalisch kaum verständlich ist.

c) Adiabatische Volumenveränderung mit Arbeitsleistung (reversibel) oberhalb des Nullpunktes.

Es gilt:

$$Q = dU + pdv = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv + pdv = 0.$$

Mit Tabelle 1 ergibt sich:

$$\frac{3}{2}R\psi(1-\alpha)dT - \frac{RT}{v}\psi\alpha dv + \frac{RT}{v}\psi dv = 0,$$

oder

$$\frac{dT}{T} = -\frac{2}{3}\frac{dv}{v};$$

also

$$Tv^{2/3} = \text{Const.}$$

Diese Bedingung für reversibel adiabatische Vorgänge deckt sich mit der Klassik, jedoch ist der Vorgang tatsächlich ein anderer, insofern als die geleistete Arbeit

$$A = U_1 - U_2 = \frac{3}{2}R\psi(T_1 - T_2)$$

grösser als dort ist, da $\psi > 1$ ist. Ein entartendes Gas mit N.-E. leistet also mehr Arbeit, natürlich wieder auf Kosten der athermischen Energie. Ohne N.-E. kämen wir zu dem entgegengesetzten Resultat.

Von Interesse ist, dass für Fall c) die Funktion ψ eine Konstante wird, da ja $Tv^{2/3} = \text{Const.}$ ist. Wir können daraus leicht folgende Beziehungen gewinnen:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{ad} = -\frac{5}{3}\frac{p}{v}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{ad} = \frac{5}{2}\frac{p}{T}; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{ad} = -\frac{2}{3}\frac{T}{v},$$

die sich mit der Klassik decken.

d) Adiabatische Volumenänderung ohne Arbeitsleistung (irreversibel). Es gilt:

$$dU = 0,$$

und ähnlich wie oben:

$$\frac{3}{2}\frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{dT}{T} = \frac{1}{v}dv.$$

Für Fall III (mit N.-E.) ist $\frac{1-\alpha}{\alpha}$ im allgemeinen positiv. Also entspricht einer Volumenvergrösserung eine Temperatursteigerung. Für Fall IV (ohne N.-E.) ist das entgegengesetzte Verhalten zu erwarten. Diese Folgerungen gelten auch am abs. Nullpunkt selber. (Weg $D \rightarrow F$). Wir können hieraus einen wichtigen Schluss ziehen. Stellen wir uns, wie oben, auf den Standpunkt, dass ein System beim abs. Nullpunkt wesensgleich mit einem rein mechanischen System ist, so liegt die Berechtigung hierzu darin, dass beide „entropielos" sind. Unterwerfen wir sie nun einem irreversibeln Prozess, so wird sich dieser beim rein mechanischen System durch eine Temperaturerhöhung kennzeichnen. Als Beispiel diene die Bremsung des Falles eines festen Körpers durch eine plastische Unterlage. Die Analogie für das Nullpunktssystem ist nur dann durchführbar, wenn wir den Fall III als gültig betrachten; denn nur hier finden wir eine Temperaturerhöhung als Kennzeichen des irreversibeln Vorganges. Wir schliessen daraus, wie schon vorher aus a):

Die Gleichsetzung von Nullpunktssystemen mit mechanischen Systemen führt notwendig auf die Anwesenheit von Nullpunktsenergie.

Oder anders ausgedrückt:

Die Auffassung der Mechanik als Grenzfall der Thermodynamik führt notwendig zum Korrespondenzprinzip.

§ 20. Fragen wir uns nun, auf welchem Wege Nernst zu einer Postulierung der Nullpunktsenergie gelangt. Wir lesen:[1])

[1]) W. Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, 1. Aufl., S. 158.

„Wir erwärmen ein Gas vom absoluten Nullpunkt und vom Volumen v_1 auf eine so hohe Temperatur T', dass der Normalwert der spezifischen Wärme $\frac{3}{2}R$ wird — — —; bei der Temperatur T' bringen wir das nunmehr im idealen Zustand befindliche Gas auf das Volumen v_2; hiermit ist bekanntlich keine Energieänderung verknüpft. — — —“

Dieser letzte Satz ist natürlich als experimentelles Ergebnis aufzufassen. Dass er keine Selbstverständlichkeit ist, geht aus (Tabelle 1)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_{T=\infty} = -\frac{RC}{v^{5/3}}\psi'(0)$$

hervor. Er fordert also stillschweigend, dass $\psi'(0) = 0$ ist, was sich mit unserer Behauptung III deckt. Eine experimentelle Bestätigung dieser Forderung ist aber bei dem Umstande, dass wir es stets mit realen Gasen zu tun haben, nicht gut zu erbringen.

Um uns hiervon zu überzeugen, wollen wir unter Zugrundelegung der speziellen Nernstschen Gleichung (1) das günstigste Beispiel des Wasserstoffs berechnen. Wir erhalten bei Temperaturen $T \gg \beta\nu$ für die beiden Fälle (a) mit, (b) ohne Nullpunktsenergie:

$$pv = RT\left[1 + \frac{1}{12}\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2\right] \qquad \text{(a)}$$

und

$$pv = RT\left[1 - \frac{\beta\nu}{2T} + \frac{1}{12}\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2\right]. \qquad \text{(b)}$$

[Die unkorrigierte Gleichung (a) lautete bei Nernst (loc. cit. Gleichung (150)):

$$pv = RT\left[1 + \frac{\beta\nu}{2T}\right];$$

siehe hierzu unsere Fussnote 2) in § 2, infolge deren die von Nernst gezogenen Schlüsse eine wesentliche zahlenmässige Änderung erfahren.]

Nun beträgt $\beta\nu$ für Wasserstoff

$$(M = 2{\cdot}016; \quad v = 22412 \text{ ccm}) \quad \beta\nu = 0{\cdot}0703°;$$

also für die Sättigungstemperatur von $\sim 13°$ wird

$$\frac{1}{12}\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 \sim 2{\cdot}4 \cdot 10^{-6}.$$

Die Entartung würde also im Fall (a) nur $\frac{2}{1000}$ ‰ betragen, also völlig unmessbar sein.

Im Falle (b) wäre $\frac{\beta\nu}{2T}$ unter gleichen Umständen gleich 0·0027, die Entartung bedingte also eine Abweichung von $3\,^0/_{00}$, die an sich wohl messbar wäre. Danach schiene eine Entscheidung zwischen Fall (a) und (b) immerhin denkbar. Sie wird aber verhindert durch die Unsicherheit der van der Waalsschen Grössen.

Schreiben wir (b) mit Gleichung (1):

$$pv = RT - \frac{R\beta\nu}{2} = RT - \frac{h^2 N^{5/3}}{8\pi M v^{2/3}},$$

oder auch

$$\left(p_{\text{mm Hg}} + \frac{1{\cdot}67 \cdot 10^6}{v^{5/3}}\right) v = 62364 \cdot T,$$

und vergleichen dies mit der van der Waalsschen Gleichung:

$$\left(p_{\text{mm Hg}} + \frac{1{\cdot}604 \cdot 10^8}{v^2}\right)(v - 19{\cdot}75) = 62364 \cdot T,$$

so sehen wir, dass die Entartungskorrektur auch beim Fehlen einer Nullpunktsenergie unterhalb der van der Waalsschen Korrektur bleibt, um so mehr, je kleiner die verwandten Volumina sind. Bei $v \sim 10^6$ ccm wären beide etwa gleich.

Wären wir über den wahren Verlauf der van der Waalsschen Grössen, etwa aus dem Atombau heraus, orientiert, so wäre eine Entscheidung zwischen Fall (a) und (b) durchaus denkbar; zur Zeit ist sie trotz vielleicht ausreichender Messgenauigkeit nicht möglich. Unser Satz kann sich also nicht auf das Experiment stützen; anstelle dessen ist oben der Versuch gemacht, diese Behauptung aus inneren Gründen heraus und durch Zurückführung auf andere bewährte Erkenntnisse zum mindesten wahrscheinlich zu machen.

§ 21. Die Existenz einer Nullpunktsenergie ist grundsätzlich unabhängig von der Gültigkeit des Nernstschen Theorems, in dem Sinne, dass zwar erstere letzteres zur Voraussetzung hat, letzteres aber erstere nicht zur Folge. Das die Nullpunktsenergie festlegende Korrespondenzprinzip ist somit ein selbständiges Postulat.

Trotzdem also eine innere Abhängigkeit zwischen beiden Sätzen nicht besteht, ist doch ein auffälliger Parallelismus vorhanden; um das zu erkennen, wollen wir die Aussagen beider einander gegenüberstellen.

1. Beide Sätze sind Grenzgesetze; der III. H. S. für den lim $T = 0$, das Korr.-Pr. für den lim $T = \infty$.

2. Der III. H. S. lautet:

$$\lim_{T=0}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = 0;$$

das Korr.-Pr. lautet (für ideale Gase):

$$\lim_{T=\infty}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0.$$

Wenigstens lässt es sich auch in dieser Form schreiben. (Allgemeiner, d. h. auch für beliebige Körper heisst es:

$$\lim_{T=\infty}\left(U = \frac{x}{2}RT\right),$$

wobei x die Zahl der Freiheitsgrade ist.

3. Die freie Energie, wie sie sich aus den beiden ersten Hauptsätzen ableitet, enthält zwei unbestimmte Konstanten, deren erstere durch den III. H. S., deren andere durch das Korr.-Pr. festgelegt wird.

4. Der III. H. S. lässt sich formulieren: Es ist nicht möglich, einem Körper mit einem in endlichen Dimensionen verlaufenden Prozesse sämtliche thermische Energie zu entziehen. Das Korrespondenzprinzip macht die inhaltlich völlig verschiedene Aussage: Es ist nicht möglich, einem Körper mit einem in endlichen Dimensionen verlaufenden Prozesse sämtliche athermische Energie zu entziehen.

5. Beide Sätze verlieren ihre Gültigkeit, sobald unendliche Dimensionen (v) zugelassen sind.

6. Der III. H. S. (in der Planckschen Fassung) sagt: Am Nullpunkt wird die Entropie jedes homogenen Körpers Null. Das Korr. Pr. sagt: Am Nullpunkt ist die freie Energie eines Körpers endlich.

Die Gegenüberstellung lehrt die Verwandtschaft, wie die Gegensätzlichkeit. Der tiefere Grund für ihr Bestehen ist nun leicht erkennbar: Das Korr.-Pr. hebt den an sich möglichen Einfluss des III. H. S. auf das gesamte Verhalten bei hohen Temperaturen auf; zwischen einem Energie(Druck)defekt bei grossem T und einem Energie(Druck)-überschuss bei kleinem T entscheidet es für letzteren.

§ 22. Das Korrespondenzprinzip vermag uns nun den Begriff eines entartenden Gases auch anschaulich näherzubringen, wie wir zeigen wollen[1]).

Bei der Ableitung unserer Energiegleichung aus dem Virialtheorem stellten wir fest, dass sie auch dann erfüllt ist, wenn das Maxwell-

[1]) Die speziellen Ausführungen der §§ 22 und 23 stehen mit dem übrigen nur in losem Zusammenhang und dienen im wesentlichen der Veranschaulichung.

sche Verteilungsgesetz nicht gelten sollte. Hierin sehen wir den Ausweg, der uns aus dem zu engen Bezirk der Klassik herausführt, der aber anscheinend nur bei Existenz von N.-E. gangbar ist.

Wir betrachten ein Gas von N Molekülen bei einem konstanten Volumen v und der Temperatur T. Das Maxwellsche Verteilungsgesetz auf Einzelenergien ε, statt auf Geschwindigkeiten bezogen, lautet

$$\frac{1}{N}\frac{dN_\varepsilon}{d\varepsilon} = W = \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \cdot \sqrt{\varepsilon}\, e^{-\frac{\varepsilon}{\varkappa T}} = K \cdot \sqrt{\varepsilon}\, e^{-\frac{\varepsilon}{\varkappa T}}. \qquad (42)$$

W als $f(\varepsilon)$ aufgetragen, ergibt die gekrümmte Kurve der Fig. 3.

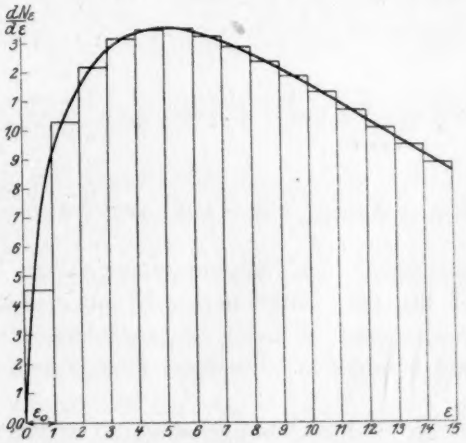


Fig. 3.

Nun machen wir folgende Annahmen:

1. Bei endlichem T sind alle ε möglich.

2. Energieaustausch findet nur im Betrage ε_0 oder einem ganzen Vielfachen statt.

Im Sinne der Quantentheorie ist $\varepsilon_0 = h\nu$; da wir andrerseits unser

$$x = \frac{\beta\nu}{T} = \frac{h\nu}{kT} = \frac{C}{Tv^{2/3}}$$

erkannten, so folgt:

$$\varepsilon_0 = \frac{Ck}{v^{2/3}}; \qquad (43)$$

also ist ε_0 noch Volumenfunktion.

Wir tragen auf der ε-Achse ε_0 fortgesetzt ab und zerlegen dadurch die Fläche in Streifen gleicher Breite. Eine bestimmte Molekel ε liege

im $n$ten Streifen, und zwar um $\alpha\varepsilon_0$ von der linken Kante entfernt (α echter Bruch). Es ist also:

$$\varepsilon = (n-1)\varepsilon_0 + \alpha\varepsilon_0.$$

Bei einer Energieverminderung sinkt sie auf $(n-2)\varepsilon_0 + \alpha\varepsilon_0$, usw. und schliesslich auf $\alpha\varepsilon_0$. Mehr Energie kann sie (bei dem betreffenden Volumen) nicht abgeben.

Wir denken uns nun diesen Vorgang bei allen Molekülen eintreten, d. h. wir entziehen dem Gas durch Abkühlung alle abgebbare Energie. Die nunmehrige Verteilung der (Nullpunkts-)Energie finden wir dadurch, dass wir nacheinander die Streifen 2, 3... parallel in den Streifen 1 verschieben und die aufeinanderfallenden Ordinaten addieren. Die Summe aller Ordinaten W_α, die zu $\alpha\varepsilon_0$, $\varepsilon_0 + \alpha\varepsilon_0 \ldots$, gehören, nennen wir ΣW_α

$$\Sigma W_\alpha = \sum_{n=1}^{\infty} K\sqrt{(n-1)\varepsilon_0 + \alpha\varepsilon_0}\, e^{-\frac{(n-1)\varepsilon_0 + \alpha\varepsilon_0}{kT}},$$

oder

$$\Sigma W_\alpha = K\sqrt{\varepsilon_0} \sum_{1}^{\infty} \sqrt{n-1+\alpha}\cdot e^{-\frac{(n-1+\alpha)\varepsilon_0}{kT}}. \tag{44}$$

Die Energieverteilung der Nullpunktsenergie, die ja durch ΣW_α gegeben ist, wird also eine Funktion sowohl von α, d. h. der Stelle im Elementargebiet, wie von T, d. h. der Ausgangstemperatur, von der aus wir die Abkühlung vornahmen. Letzteres führt aber zu einem offenbaren Widersinn.

Nehmen wir nun T hinreichend gross an, so dürfen wir die Summe in (44) als Integral schreiben:

$$\Sigma W_\alpha = K\sqrt{\varepsilon_0} \int_{0}^{\infty} \sqrt{n-1+\alpha}\cdot e^{-\frac{(n-1+\alpha)\varepsilon_0}{kT}}\, dn,$$

wobei die Ungenauigkeit in der unteren Grenze völlig belanglos ist. Die Ausführung des Integrals ergibt mit (42):

$$\Sigma W_\alpha = \frac{1}{\varepsilon_0}. \tag{45}$$

Wir sehen daraus folgendes: Geht man bei der Abkühlung von einem genügend grossen T aus, so wird die (Nullpunkts-)Energieverteilung unabhängig von T, wie es sein muss. Gleichzeitig erkennen wir, dass sie dann auch unabhängig von α wird, also konstant im Betriebe 0 bis ε_0.

Nun wenden wir das Korrespondenzprinzip an, indem wir fordern, dass dieses Resultat auch für beliebig kleine Temperaturen Gültigkeit

habe. Durch diese Bedingung, also durch Gleichung (45), weiter durch die nunmehr nur im Limes für hohe T gültige Gleichung (42) und schliesslich durch die selbstverständlichen Beziehungen:

$$\sum_1^\infty W_n d\varepsilon = 1 \quad \text{und} \quad \sum_1^\infty \varepsilon_n W_n d\varepsilon = \frac{3}{2} NkT$$

ist nun das Energieverteilungsgesetz festgelegt. Von der strengen Durchführung dieses Gedankens sehen wir ab, da sie grosse Schwierigkeiten bereitet.

Als erste Näherung können wir das Resultat betrachten, das sich ergibt, wenn ΣW_α keine Funktion von α sein soll. Wir erhalten dann die in Fig. 3 dargestellte Treppenkurve. Ist W_n die Wahrscheinlichkeit im n^{ten} Elementargebiet, so lautet die Kurve:

$$W_n = \frac{1}{(kT)^{3/2}} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\pi}} \cdot e^{-\frac{n\varepsilon_0}{kT}} \left(\sqrt{n} + \sqrt{n-1}\, e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right)^{1)}, \qquad (46)$$

worin zugleich die Nebenbedingungen erfüllt sind. Dieses an Stelle des Maxwellschen Verteilungsgesetzes tretende Gesetz ist zwar noch nicht exakt, da es die Bedingung: ΣW_α keine Funktion von T noch nicht erfüllt, dürfte aber den tatsächlichen Verhältnissen wesentlich näher kommen als das Maxwellsche.

Das wesentliche Ergebnis dieser Betrachtung ist die Gleichverteilung der Wahrscheinlichkeiten in den einzelnen Elementargebieten. Insbesondere werden am Nullpunkt aller Energien zwischen 0 und ε_0 gleich wahrscheinlich. Die Art der Verteilung, die wir als Nullpunktsverteilung bezeichnen wollen, tritt neben die für hohe Temperaturen gültige Maxwellsche Verteilung als naturgemässes Gegenstück. Erstere bestimmt die athermische Energie, genau so wie letztere die thermische festlegt. Die früheren Darstellungen gewinnen durch diese Betrachtungsweise sicher an Anschaulichkeit, insofern sich alle Entartungsvorgänge als Wechsel zwischen Maxwellscher und Nullpunktsverteilung kennzeichnen. Ohne Heranziehung einer Nullpunktsenergie dürfte sich eine solche Veranschaulichung kaum durchführen lassen. Wir dürfen aber nicht ausser Acht lassen, dass durch die spezielle Auffassung des letzten Paragraphen ein fremdes Element in unsere bisherigen, ganz allgemein gehaltenen Betrachtungen hineinkommt.

---

[1]) Hierbei ist ε_0 durch (43) bestimmt. Die Stufe im n^{ten} Gebiet ist in der Höhe $\frac{W_n + W_{n-1}}{2}$ anzusetzen.

§ 23. Wir entnehmen obigem noch ein weiteres Resultat. Es wird die Nullpunktsenergie des gesamten Gases mit (45):

$$U_0 = \int_0^{\varepsilon_0} \varepsilon W_\alpha d\varepsilon = W_\alpha \frac{\varepsilon_0^2}{2} = \frac{N\varepsilon_0}{2} \tag{47}$$

Das einem Austausch zugängliche Energiequantum ε_0 wird also mit (20a) in unserer üblichen Bezeichnungsweise:

$$\varepsilon_0 = \frac{3kC}{v^{2/3}} \psi'(\infty). \tag{48}$$

Umgekehrt können wir nun C durch ε_0 ausdrücken:

$$C = \frac{\varepsilon_0 v^{2/3}}{3k\psi'(\infty)}. \tag{49}$$

Unsere Variable x wird damit:

$$x = \frac{C}{Tv^{2/3}} = \frac{1}{3\psi'(\infty)} \cdot \frac{\varepsilon_0}{kT}. \tag{50}$$

Die Quantentheorie lehrt nun, dass $\varepsilon_0 = f \cdot h\nu$ ist, wobei f ein Zahlenfaktor ist, der noch mit der Zahl der Freiheitsgrade zusammenhängt. Man sieht, dass x tatsächlich proportional $\frac{h\nu}{kT}$, unter bestimmten Voraussetzungen sogar gleich diesem Ausdruck wird, wie wir schon früher erkannten.

Aus (49) könnten wir noch einen weiteren Schluss ziehen. Nach unserer Auffassung der Entartung muss ε_0 einen endlichen Wert haben; da aber C, genau wie oben in § 11, weder 0 noch ∞ werden darf wegen der Endlichkeit des Dampfdruckes, so muss auch $\psi'(\infty)$ endlich sein. Nach den Ausführungen des § 13 ist das aber nur mit einer endlichen Nullpunktsenergie vereinbar. Dieser Schluss ist jedoch nicht so allgemein zulässig, wie der frühere bezüglich der Entartung, weil er die speziellen Vorstellungen des § 22 zur Voraussetzung hat.

§ 24. Wir wollen nunmehr die Eigenschaften der in § 19 eingeführten athermischen Energie $\mathring{U}$ näher betrachten. Sie war erklärt durch:

$$\mathring{U} = U - \frac{3}{2} RT. \tag{51}$$

Mit (8) wird das:

$$\mathring{U} = \frac{3}{2} RT(\psi - 1). \tag{52}$$

Aus (51) ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial \mathring{U}}{\partial T}\right)_v = \frac{3}{2} R. \tag{53}$$

Diese Gleichung lässt eine interessante Auslegung zu. In Analogie zu C_v können wir $\frac{\partial \mathring{U}}{\partial T}$ als die spezifische Wärme der athermischen Energie auffassen und mit $\mathring{C}_v$ bezeichnen. Dabei ergibt sich, dass sie zahlenmässig negativ ist. Die rechte Seite von (53) können wir als $\lim_{T=\infty} C_v$ betrachten, so dass sich ergibt:

$$C_v - \mathring{C}_v = \lim_{T=\infty} C_v. \tag{54}$$

Diese Gleichung gilt nun ganz allgemein auch für kondensierte Stoffe, wie man leicht sieht. Bei Gültigkeit des III. H. S. geht sie für $T = 0$ über in:

$$\lim_{T=0} \mathring{C}_v = -\lim_{T=\infty} C_v; \tag{55}$$

eine Beziehung, die wir als allgemeinen, für alle Stoffe gültigen Ausdruck des Korrespondenzprinzips ansehen können. Für $T = \infty$ folgt:

$$\lim_{T=\infty} \mathring{C}_v = 0 = -\lim_{T=0} C_v. \tag{56}$$

Mit Hilfe dieser Grösse $\mathring{C}_v$ kann man die oben betrachteten Prozesse leicht übersehen, wenn man sich einmal den Begriff einer negativen spezifischen Wärme klar gemacht hat.

Weiter folgt aus (52):

$$\left(\frac{\partial \mathring{U}}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T, \tag{57}$$

(natürlich nur für ideale Gase). Die Änderung der Energie mit dem Volumen erfolgt nur auf Kosten der athermischen Energie; sie ist, wie wir schon sahen, negativ.

Aus (8) und (51) ergibt sich für die Funktion ψ:

$$\psi = \frac{U}{{}^3/_2 RT} = 1 + \frac{\mathring{U}}{{}^3/_2 RT}. \tag{58}$$

Damit lässt sich die Zustandsgleichung (9) schreiben:

$$pv = RT\left(1 + \frac{\text{athermische Energie}}{\text{thermische Energie}}\right). \tag{59}$$

In dieser ganz allgemeinen Form erscheint sie unter alleiniger Voraussetzung der Existenz einer Nullpunktsenergie. Das letzte Glied

kann man als Verteilungsgrad bezeichnen. Diese Fassung zeichnet sich durch Anschaulichkeit aus.

Eine weitere Folge unserer Auffassung ist die Gültigkeit des Äquipartitionsgesetzes, wenn wir es nur auf die thermische Energie beziehen. In diesem Sinne kann es also trotz der Quantentheorie aufrecht erhalten werden, was manche begriffliche Unklarheit zum Verschwinden bringt. Natürlich gilt das zuletzt Gesagte für jeden Körper, nicht nur für ideale Gase.

Die Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung.

§ 25. Wir kommen schliesslich auf einen Punkt zurück, den wir in § 9 offen liessen. Bei der Ableitung der Dampfdruckgleichung erscheint eine „Verdampfungswärme λ_0", deren Berechtigung in Frage gestellt wurde. Unsere Auffassung des Nullpunktes als des Gebietes reiner Mechanik lässt das Auftreten einer Wärmegrösse hier nicht zu. Die Energiezufuhr, die es für $T = 0$ zu einer Dilatation des Kondensats zum Gase bedarf, kann nur mechanischer, nicht thermischer Natur sein. Ebensowenig wie wir einen schweren Körper gegen die Gravitation dadurch zu heben vermögen, dass wir ihm Wärme zuführen, ebensowenig lässt sich eine Sublimation am Nullpunkt durch Zufuhr von Wärmeenergie leisten: Was aber bedeutet nun die klassische „Verdampfungswärme λ_0'" in dieser Auffassung?

Wir gehen von der Clausius-Clapeyronschen Gleichung

$$\lambda = Tv\frac{dp}{dT} \tag{60}$$

aus, wobei $v_{\text{kond.}}$ als belanglos unterdrückt ist. Man pflegt nun diese Gleichung unbestimmt zu integrieren und die chemische Konstante i hinzuzufügen. Sachlich ist das richtig, die begriffliche Erfassung von i ist aber auf diesem Wege in Frage gestellt. In der Physik haben nur bestimmte Integrale einen interpretierbaren Sinn. Die untere Grenze ist aber in der üblichen Auffassung nicht angebbar.

Anders liegt der Fall bei einem entartenden Gase, und zwar auch nur dann, wenn wir die Vorstellung einer Nullpunktsenergie, bzw. eines Nullpunktsdruckes zu Hilfe nehmen. Wir eliminieren aus (60) zuerst v mit Benutzung unserer Zustandsgleichung (9) und integrieren bestimmt zwischen den Grenzen 0 und T:

$$\ln p = \ln p_0 + \int_0^T \frac{\lambda}{RT^2\psi}\,dT. \tag{61}$$

§ 26. Für die weiteren Überlegungen haben wir zu berücksichtigen, dass wir es hier mit Sättigungsdrucken zu tun haben und dass also im Gegensatz zu unseren früheren Betrachtungen v als Funktion von T zu betrachten ist. Da nun nach klassischer Auffassung v mit abnehmendem T unbegrenzt wächst, wäre es sehr wohl möglich, dass das Argument $x = \frac{C}{Tv^{2/3}}$ unserer Funktion ψ nicht, wie früher für $T = 0$ unendlich wird, sondern verschwindet. Deshalb sind die Grenzwerte der Tabelle 2 nicht ohne weiteres verwendbar.

Nach (20a) ist nun

$$p_0 = \lim_{T=0} \frac{RC}{v^{5/3}} \psi'\left(\frac{C}{Tv^{2/3}}\right), \tag{62}$$

wobei v als Funktion von T anzusehen ist. Es möge sich nun v an der Stelle $T = 0$ verhalten wie $\frac{a}{T^q}$, wo a eine endliche Konstante bedeutet. Wir erhalten aus (62) dann:

$$p_0 = \lim_{T=0} \frac{RCT^{\frac{5}{3}q}}{a^{5/3}} \cdot \psi'\left(\frac{CT^{\left(\frac{2}{3}q-1\right)}}{a^{2/3}}\right). \tag{63}$$

Setzen wir nun für q irgendwelche Werte ausser 0 ein, so wird immer $p_0 = \begin{cases} 0 \\ \infty \end{cases}$. Damit würde $\ln p_0$ in (61) $\mp \infty$; die bestimmte Integration hätte ihren Zweck verfehlt, da sich (61) nicht interpretieren liesse. Einzig der Wert $q = 0$ führt zu einem ganz bestimmten, endlichen p_0:

$$p_0 = \lim_{T=0} \frac{RC}{a^{5/3}} \cdot \psi'\left(\frac{C}{Ta^{2/3}}\right) = \frac{RC}{a^{5/3}} \psi'(\infty). \tag{64}$$

Die Forderung $q = 0$ bedeutet aber nichts anderes, als dass bei unserem entartenden Gas das Sättigungsvolumen bei Annäherung an den Nullpunkt von der Temperatur unabhängig wird. Diese Behauptung liegt ganz im Wesen unserer vorhergehenden Betrachtungen; denn das Unabhängigwerden von der Temperatur ist letzthin nichts anderes als der Eintritt der reinen Mechanik an Stelle der Thermodynamik. Wir haben hier ein greifbares Beispiel von der Planckschen Auffassung des Ungültigwerdens der Thermodynamik vor uns.

Die Grösse a ist als fiktives, endliches Sättigungsvolumen für $T = 0$ anzusehen, auf dessen Grösse wir noch zurückkommen werden. Damit nun $\ln p_0$ ebenfalls endlich bleibt, muss $\psi'(\infty)$ in (64) endlich sein. Das ist aber nach Tabelle 2 nur im Falle der Nullpunktsenergie er-

füllt. Ohne eine solche würden dieser und die folgenden Schlüsse zum Teil hinfällig.

§ 27. Wir wenden uns nun zum zweiten Gliede der Gleichung (61). Für λ gilt allgemein:

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_p - c_p + \lambda\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right). \tag{65}$$

Dies wird mit Tabelle 1:

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_p - c_p + \frac{\lambda}{T}\cdot\frac{5\alpha}{3+2\alpha} = C_p - c_p + \lambda\zeta, \tag{66}$$

wobei wir

$$\zeta = \frac{1}{T}\cdot\frac{5\alpha}{3+2\alpha} \tag{67}$$

zur Abkürzung eingeführt haben.

Integrieren wir nun (66) bestimmt von 0 bis T, so wird:

$$\lambda = \lambda_0 + \int_0^T (C_p - c_p)\,dT + \int_0^T \lambda\zeta\,dT. \tag{68}$$

Dies vergleichen wir mit der klassisch erhaltenen Gleichung, wobei wir wie oben λ_0' mit einem Strich („klassisch") versehen:

$$\lambda = \lambda_0' + \int_0^T (C_p - c_p)\,dT. \tag{69}$$

Für höhere Temperaturen muss (68) in (69) übergehen; also wird:

$$\lambda_0 = \lambda_0' - \int_0^\infty \lambda\zeta\,dT. \tag{70}$$

Nun ist, unabhängig davon wie das Sättigungsvolumen von T abhängt, sicherlich oberhalb $T = 0$: x endlich positiv; nach Tabelle 2 gilt das gleiche von α, und wegen (67) auch von ζ. Das Integral in (70) besitzt also einen endlichen positiven Wert. Somit folgt notwendig:

$$\lambda_0 < \lambda_0'. \tag{71}$$

Damit steht nun unsere aus allgemeinen Überlegungen hervorgehende Vermutung $\lambda_0 = 0$ in bestem Einklang. Setzen wir nämlich dies in (70) ein, so folgt:

$$\lambda_0' = \int_0^\infty \lambda\zeta\,dT. \tag{72}$$

Trotzdem also λ für $T = 0$ verschwindet, erhält λ_0' einen endlichen, positiven Wert. Anstelle von (68) tritt nun:

$$\lambda = \int_0^T \lambda\zeta\,dT + \int_0^T (C_p - c_p)\,dT. \tag{73}$$

Die Dampfdruckgleichung (61) lautet nun mit (64) und (73)

$$\ln p = \int_0^T \frac{dT}{RT^2\psi} \int_0^T \lambda\zeta\, dT + \ln \frac{RC}{a^{5/3}}\psi'(\infty) + \int_0^T \frac{dT}{RT^2\psi} \int_0^T (C_p - c_p)\, dT. \quad (74)$$

Das erste Glied rechts ist für grosse T nichts weiter als

$$-\frac{\lambda_0'}{RT},$$

wie man sofort erkennt, wenn man beides nach T differenziert, (72) einsetzt und beachtet, dass ψ dann gleich 1 ist. Das letzte Glied ist aus der Klassik bekannt und ebenfalls endlich. Folglich muss auch das mittlere Glied endlich sein, was wir bereits früher folgerten.

Die bestimmte Integration der Gleichung (60) ist also auf diesem Wege möglich, und es hat den Anschein, als ob es der einzige Weg sei. Die Grösse λ_0' kennzeichnet sich nach (72) als ein verkapptes Integral und tritt somit in Parallele zur chemischen Konstanten. Diese selber ist enthalten in den beiden letzten Gliedern von (74). Das fiktive Sättigungsvolumen a tritt bei grösserem T nur scheinbar auf, da es bei Integration des letzten Gliedes wieder herausfällt. Wohl aber hat es in der Gegend des Nullpunktes eine Bedeutung. Der Dampfdruck geht dann allmählich in den Nullpunktsdruck über, der nun nicht mehr Funktion von T, sondern von der beliebig wählbaren Variabeln a (v) wird. Gleichung (74) gilt also bis zum Nullpunkt streng, was bei (31) nicht der Fall war.

Der Umstand, dass die bestimmte Integration nur durch Annahme einer Nullpunktsenergie erzwungen werden konnte, liesse den Schluss zu, dass diese damit bewiesen sei; wir wollen dies jedoch mit allem Vorbehalt aussprechen.

§ 28. Man kann λ übrigens auch explizit darstellen. Das Integral der Gleichung (66) lautet:

$$\lambda = \text{const.}\, e^{\int_{T'}^{T} \zeta\, dT} + e^{\int_0^T \zeta\, dT} \int_0^T (C_p - c_p)\, e^{-\int_0^T \zeta\, dT}\, dT. \quad (75)$$

Hier ist T' eine beliebige, aber konstante Temperatur. Wir wählen T' so gross (∞), dass die Klassik gilt, dann ist $\zeta = 0$. Wenden wir nun (75) auf eine hohe Temperatur an, so wird:

$$\lambda_{T\,\text{gross}} = \text{const} + \int_0^T (C_p - c_p)\, dT. \quad (76)$$

Aus dem Vergleich mit der Klassik folgt: const. $= \lambda_0'$. Also gilt allgemein:

$$\lambda = \lambda_0' e^{-\int_T^\infty \zeta dT} + e^{\int_0^T \zeta dT} \int_0^T (C_p - c_p) e^{-\int_0^T \zeta dT} dT. \tag{77}$$

Dies ist der strenge Ausdruck für die Verdampfungswärme, die natürlich für $T = 0$ wieder verschwindet. Auch diese Gleichung können wir in (61) einsetzen und erhalten dann eine andere Form der exakten Dampfdruckgleichung.

§ 29. Schliesslich mag noch — etwas ausserhalb des Zusammenhanges — bemerkt werden, dass bei Existenz einer Nullpunktsenergie das Zusatzglied zu λ_0' in (31) verschwindet, in allen andern Fällen aber endlich wäre. Hier sind in der Literatur häufig Irrtümer unterlaufen, insofern das Auftreten eines Zusatzgliedes als N.-E. gedeutet wurde, während gerade das Verschwinden desselben auf eine solche hinweist.

Zusammenfassung.

1. Lediglich auf der Grundlage der drei Hauptsätze und der Beziehung $pv = \frac{2}{3} U$ werden Energie- und Zustandsgleichung einatomiger, idealer, entartender Gase abgeleitet und einige Funktionen berechnet.

2. Entropie- und chemische Konstante werden in expliziter Form erhalten. Bei realen Gasen sind Abweichungen von der üblichen Form zu erwarten.

3. Der Grenzübergang vom entartenden zum klassischen Gase führt zu der Erkenntnis, dass die Endlichkeit des Dampfdruckes mit Notwendigkeit die Entartung fordert.

4. Die obigen Grundlagen sagen nichts über die Existenz einer Nullpunktsenergie aus. Diese kann erst durch ein neu hinzutretendes Prinzip festgelegt werden.

5. Als ein solches empfiehlt sich das Korrespondenzprinzip (in seiner Erweiterung). Es besagt, dass im Limes für hohe Temperaturen die klassische Kinetik streng gültig ist.

6. Ein Beweis dieses Prinzips ist, ebenso wie bei den Hauptsätzen, nur experimentell möglich. Trotzdem lässt es sich schon aus Gründen innerer Folgerichtigkeit wahrscheinlich machen.

7. Dies wird auf verschiedenen Wegen versucht. Dafür spricht einmal das Verhalten der Funktionen an den Grenzen, wie auch im ganzen Verlauf; weiter die Bilanz einzelner Prozesse.

8. Die Entartung lässt sich auf eine Modifizierung des Maxwellschen Verteilungssatzes zurückführen, was sich zwanglos nur bei Gegenwart von N.-E. gestaltet.

9. Die Auffassung der Mechanik als Grenzfall der Thermodynamik führt notwendig zum Korrespondenzprinzip.

10. Die Einführung einer athermischen Energie neben der thermischen erweist sich als vorteilhaft. Das Äquipartitionsgesetz gilt, wenn es allein auf die thermische Energie bezogen wird, streng.

11. Die Zustandsgleichung lässt sich in einfachster Form durch den Verteilungsgrad $\left(\frac{\text{atherm.}}{\text{therm.}}\text{ Energie}\right)$ ausdrücken, in welcher Form [Gleichung (59)] sie bei Annahme des Korrespondenzprinzips allgemeine Gültigkeit hat.

12. Die Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung ist, wenn sie eine physikalische Interpretation zulassen soll, nur bei Gegenwart von N.-E. durchführbar.

13. Die Verdampfungswärme λ verschwindet bei einem entartenden Gase für $T = 0$. Das klassische λ_0' stellt sich als ein verkapptes Integral heraus.

14. λ wird explizit dargestellt.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.
15. April 1924.

Über den Einfluss indifferenter Gase auf die Sättigungs-Dampfkonzentration von Flüssigkeiten.

Von

F. Pollitzer und E. Strebel.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 5. 24.)

1. Der Sättigungsdruck einer Flüssigkeit[1] ist bekanntlich nicht unabhängig davon, ob die Verdampfung im Vakuum oder bei Gegenwart eines chemisch indifferenten Gases erfolgt. Die Abweichungen sind bei niedrigen Drucken so geringfügig, dass sie in der Regel vernachlässigt werden, z. B. bei der häufig benutzten „Mitführungsmethode" zur experimentellen Bestimmung von Dampfdrucken. Diese Vernachlässigung ist nicht mehr zulässig, wenn man zu höheren Drucken übergeht, und wie gezeigt werden wird, können hier die Fehler die Grössenordnung der Dampfkonzentration selbst erreichen.

In der Technik ist bei Versuchen, Bestandteile eines Gases durch Abkühlung unter Druck herauszukondensieren, schon vor längerer Zeit ein starker Einfluss des Druckes auf die Sättigungskonzentration beobachtet worden. Handelt es sich z. B. um die Abscheidung von flüssigem Stickstoff aus einem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch, so sollte, wenn die Sättigungskonzentration des Stickstoffs in der Gasphase über flüssigem Stickstoff bei gleichbleibender Temperatur unbeeinflusst durch die Gegenwart von Wasserstoff $= n_1$ Mole im Liter betrüge, und n_2 die Anzahl Mole Wasserstoff im Liter unter dem Gesamtdruck P bezeichnet, der Stickstoffgehalt des gasförmig verbliebenen Wasserstoffs im Gleichgewicht

[1] Das gleiche gilt naturgemäss für die Sublimation von Kristallen.

$$y = 100 \frac{n_1}{n_1 + n_2} \%$$

betragen, wobei y der Volumkonzentration in dem auf Zimmertemperatur und Atmosphärendruck entspannten Gas praktisch gleichgesetzt werden kann. Bei Gültigkeit der idealen Gasgesetze wäre n_1 proportional dem Dampfdruck p, und $n_1 + n_2$ proportional P und somit

$$y = \frac{p}{P} \text{ bzw. } \log y = \log p - \log P. \qquad (1)$$

Trägt man nun die beobachteten Werte von y als Funktion des Gesamtdruckes P in ein logarithmisches Diagramm ein, so erhält man statt der nach Gleichung (1) zu erwartenden geraden Linie die in der Fig. 1 ausgezogene gekrümmte Kurve[1]). Nur bei niedrigen Drucken beobachtet man also eine Abnahme des Stickstoffgehaltes mit steigendem Druck; in der Gegend von 30 at wird der Einfluss des Druckes gering, und bei weiterer Drucksteigerung tritt statt der Verminderung eine Erhöhung des Stickstoffgehaltes ein.

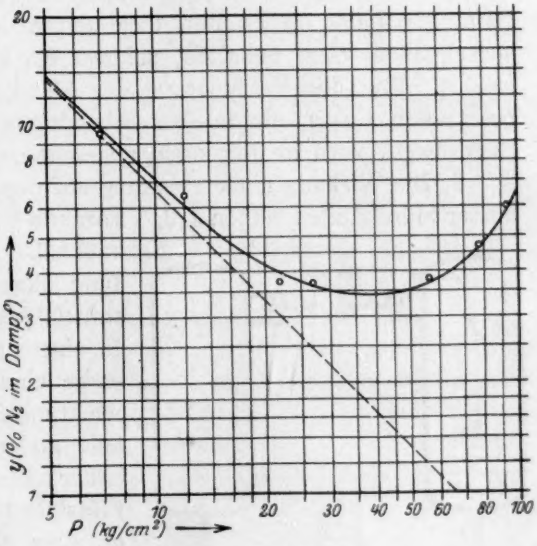


Fig. 1.

Ähnliche Erscheinungen sind bei der Abscheidung von flüssigem Kohlenoxyd aus Wassergas (gelegentlich der Ausarbeitung des Lindeschen Verfahrens zur technischen Gewinnung von Wasserstoff aus Wassergas), bei der Kondensation von Ammoniak aus Stickstoff-Wasserstoff-Gemischen und in ähnlichen Fällen beobachtet worden.

Bei der quantitativen Verfolgung der Erscheinung unterscheidet man zweckmässig von vornherein zwei Einflüsse von prinzipiell verschiedener Art,

erstens den Einfluss der Pressung auf die verdampfende Flüssig-

[1]) Nach einer vor mehreren Jahren im Labor. d. Ges. f. Lindes Eismasch. Höllriegelskreuth von Herrn Dr. E. Kölliker ausgeführten Messung.

keit, welcher, unabhängig von dem Medium, das die Pressung bewirkt, lediglich eine Funktion des Druckes ist und

zweitens die Wirkung, welche das indifferente Gas auf den Dampf der Flüssigkeit ausübt, eine Wirkung, welche man als Löslichkeit des Dampfes in dem komprimierten Gas bezeichnen kann und die ausser von dem Druck (bzw. der Dichte des Gases) von der Natur der angewandten Stoffe, insbesondere deren Siedepunkt, abhängt.

Der erstgenannte Einfluss bewirkt eine Erhöhung des Partialdruckes des mit dem Kondensat im Gleichgewicht stehenden Dampfes, der zweite Einfluss hat eine Erhöhung der Dichte des Dampfes zur Folge, gleichbleibende Temperatur in allen Fällen vorausgesetzt. Der Partialdruck des im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit stehenden Dampfes[1]) muss im zweiten Falle ungeändert den der Pressung entsprechenden Wert behalten, solange die Flüssigkeit keine Änderung erfährt. Von der Veränderung der Flüssigkeit durch Auflösung des pressenden Gases, die in den behandelten Fällen keine wesentliche Rolle spielt, wird im folgenden abgesehen.

2. Die Wirkung einer Pressung auf den Sättigungsdruck verdampfender Flüssigkeiten haben J. J. Thomson[2]) sowie Le Chatelier[3]) berechnet. Zu einer einfachen Ableitung der Beziehung gelangt man mittels des folgenden Kreisprozesses: In einem abgeschlossenen Behälter *I* stehe eine Flüssigkeit im Gleichgewicht mit ihrem Dampf bei Abwesenheit anderer Stoffe. In dem Behälter *II* werde auf die gleiche Flüssigkeit ein Druck *P* ausgeübt, sei es, dass ein für den Dampf durchlässiger, für die Flüssigkeit aber undurchlässiger Kolben auf der Flüssigkeit lastet, sei es, dass durch ein im übrigen völlig indifferent gedachtes Gas dieser Druck auf die Flüssigkeit ausgeübt wird.

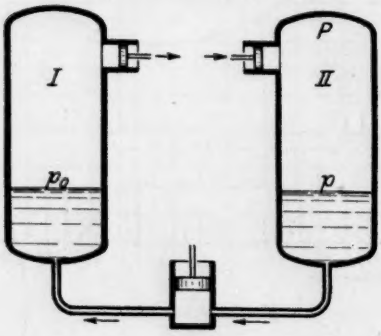


Fig. 2.

[1]) Der Partialdruck ist hierbei mittels einer nur für den Dampf durchlässigen, für das beigemischte Gas undurchlässigen Wand zu messen, nicht etwa durch das Produkt aus Konzentration und Gesamtdruck.

[2]) Anwendung der Dynamik auf Physik und Chemie, S. 201, Leipzig 1890.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 335 (1892), vgl. auch Nernst, Theoret. Chemie, 8. Aufl., S. 748.

Aus dem Behälter *I*, in welchem der Druck p_0 herrsche, werde ein Mol des Stoffes gasförmig entnommen, auf den Sättigungsdruck p, der im Gasbehälter *II* herrscht, komprimiert und mittels einer halbdurchlässigen Wand in den Behälter *II* eingepresst. Der neu hinzutretende Dampf muss im Behälter *II* sich kondensieren. Gleichzeitig werde mittels einer Flüssigkeitspumpe ein Mol der Flüssigkeit aus dem Behälter *II* unter Arbeitsleistung entnommen und in den Behälter *I* flüssig wieder eingepresst. Hiermit ist der Ausgangszustand in allen Teilen des Systems vollständig wiederhergestellt. Sämtliche Vorgänge können in umkehrbarer Weise durchgeführt werden. Wird die Temperatur konstant gehalten, so ist also nach dem zweiten Hauptsatz die bei dem umkehrbaren Kreisprozess geleistete Arbeit $= 0$.

Der allgemeine Ausdruck für die Kompressionsarbeit lautet bekanntlich $\int v\,dp$. Das Molekularvolumen der Flüssigkeit v kann als konstant angesehen werden[1]). Dann beträgt also die zum Fördern der Flüssigkeit aus dem Behälter *II* in den Behälter *I* aufzuwendende Arbeit $-v\,(P-p_0)$. Bezeichnet V das Molekularvolumen des Dampfes, so ist die zur Überführung des Dampfes aus dem Behälter *I* in *II* zu leistende Arbeit $= \int_{p_0}^{p} V\,dp$. Die gesamte Arbeitsleistung ist somit

$$\int_{p_0}^{p} V\,dp - v\,(P-p_0) = 0. \tag{2}$$

Aus Gleichung (2) ist der Dampfdruck p für einen gegebenen Gesamtdruck P zu berechnen, wenn die Zustandsgleichung des Dampfes bekannt ist.

Darf man auf den Dampf die Gesetze idealer Gase anwenden, so ist

$$\int_{p_0}^{p} V\,dp = RT \ln \frac{p}{p_0}$$

und somit für Drucke in kg/qcm und mit Anwendung Briggischer Logarithmen

$$\log \frac{p}{p_0} = \frac{(P-p_0)\,v}{2{\cdot}303 \cdot 1{\cdot}033 \cdot 0{\cdot}0821\,T} = 5{\cdot}12\,\frac{(P-p_0)\,v}{T} \tag{3}$$

bzw. für kleine Dampfdruckänderungen

$$\frac{p-p_0}{p_0} = 11{\cdot}8\,\frac{(P-p_0)\,v}{T}. \tag{4}$$

[1]) Über den (erst bei hohen Drucken merklichen) Einfluss der Kompressibilität der Flüssigkeit vgl. J. J. Thomson, loc. cit.

Bei höheren Dampfkonzentrationen, bei denen der Dampf sich nicht mehr wie ein ideales Gas verhält, gestaltet sich die Rechnung ziemlich verwickelt. Schon mit der Gleichung von van der Waals in der stark vereinfachten Form

$$pV = RT + p\left(b - \frac{a}{RT}\right)$$

ergibt sich

$$(p - p_0)\left(b - \frac{a}{RT}\right) - RT \ln \frac{p}{p_0} = v\,(P - p_0),$$

eine Gleichung, deren rechnerische Auswertung wegen des gleichzeitigen Auftretens von $(p-p_0)$ und $\ln \frac{p}{p_0}$ erschwert ist.

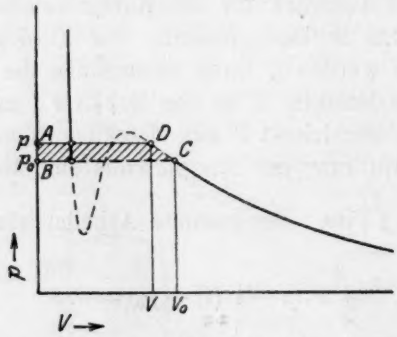


Fig. 3.

Wesentlich einfacher ist es dagegen, das Integral $\int_{p_0}^{p} V dp$ graphisch aus einer Isotherme im $P-V$-Diagramm auszuwerten (Fläche $ABCD$ in Fig. 3). Bezeichnet man mit $\overline{V}$ das mittlere Volumen [wobei also $(p-p_0)\overline{V} = \int_{p_0}^{p} V dp$ ist), so wird $p - p_0 = (P - p_0)\frac{v}{\overline{V}}$.[1] Für die meisten Stoffe sind die Isothermen mit genügender Genauigkeit bis zur Grenzkurve gasförmig-flüssig bekannt. Da jedoch die Drucke, die hier in Frage kommen, stets grösser sind als die Sättigungswerte, also in einem Gebiet liegen, das sich der unmittelbaren experimentellen Bestimmung entzieht[2], so ist man auf eine Extrapolation der Isothermen über die

[1] Diese Form der Gleichung findet sich bei N. Schiller, Ann. d. Physik [3] **53**, 396 (1894) und **66**, 735 (1897).

[2] Die Werte liegen in dem unter normalen Verhältnissen labilen Teile der van der Waalsschen S-Schleife, der also durch das Hilfsmittel der Pressung der Flüssigkeit realisierbar ist.

Sättigung hinaus angewiesen, die bei dem verhältnismässig geringen Partialdruckintervall zulässig erscheint.

3. Über den zweitgenannten Einfluss, die lösende Wirkung, die das Gas auf die Flüssigkeit ausübt, liegen eine Reihe qualitativer Beobachtungen vor[1]). Die quantitative Behandlung des Problems läuft auf die Frage der Zustandsgleichung binärer Gemische hinaus, die in theoretischer und experimenteller Hinsicht ja vielfach behandelt worden ist[2]). Ohne ziemlich ausgedehnte Versuchsreihen zur Festlegung der Konstanten ist es auch nach der van der Waalsschen Theorie nicht möglich, die gegenseitige Einwirkung der Gase aufeinander zu berechnen. Qualitativ lässt sich über die Richtung des Effekts von vornherein folgendes sagen:

Durch das von den Molekülen des indifferenten Gases wirklich eingenommene Volumen wird das freie Volumen des Gasraumes verringert, also bei gleichbleibender Konzentration des Dampfes dessen Druck erhöht; umgekehrt wird die dem gleichen Sättigungsdampfdruck entsprechende Dampfkonzentration erniedrigt.

Dagegen bewirken die von den Molekülen des indifferenten Gases auf den Dampf ausgeübten Anziehungskräfte, dass bei gegebener Dampfkonzentration der Druck erniedrigt bzw. bei gleichbleibendem Sättigungsdruck die Dampfkonzentration erhöht wird. Letzterer Einfluss wird im allgemeinem bei weitem überwiegen.

4. Eine unmittelbare experimentelle Bestimmung der Sättigungskonzentration von Flüssigkeiten bei Gegenwart indifferenter Gase als Funktion des Druckes der letzteren erschien in mehrfacher Hinsicht erwünscht. Eine verhältnismässig einfache Methode hierfür besteht darin, dass man ein Gas (Luft, CO_2, N_2 usw.) unter einem bestimmten Druck sich mit einer Flüssigkeit sättigen lässt und nach Entspannung auf Atmosphärendruck den Dampfgehalt des Gases analytisch feststellt. Über die vorläufigen Ergebnisse einiger Messungen soll im folgenden kurz berichtet werden[3]).

---

[1]) Besonders Villard, Journ. de phys. (3) **5**, 453 (1896) referiert Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 373 (1897); vgl. auch Nernst, Theor. Chemie, 1921, S. 557 und Abegg-Auerbach, Handb. d. anorg. Chemie, Leipzig 1913, Bd. VII, 364. — Einige quantitative Versuche hat F. Braun, Ann. d. Physik [3] **34**, 943 (1888) ausgeführt.

[2]) Vgl. z. B. van der Waals, Kontin. II, Leipzig 1900; Andrews, Phil. Trans. 1887, 45; Verschaffelt, Dissert. Leiden 1899 und Comm. Leiden Nr. 65.

[3]) Eine ausführlichere Beschreibung der Versuche, die im wesentlichen von E. Strebel in den Laboratorien der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen, Höllriegelskreuth und Sürth am Rhein (Abt. Maschinenfabrik Sürth) ausgeführt wurden, findet sich in dessen Dissertation, Bonn 1924.

Die erste Versuchsreihe bezieht sich auf die Verdampfung von Wasser[1]) bei einer Temperatur von 50 bzw. 70° C. und bei Gegenwart von Luft, Wasserstoff und Kohlendioxyd. Die zweite Reihe betrifft die Verdampfung von flüssigem Kohlendioxyd bei 0° und — 51·5° in einer Atmosphäre von Stickstoff bzw. Wasserstoff.

a) Versuche mit Wasser. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 4 schematisch wiedergegeben. Das Pressgas — z. B. Luft — wurde einer oder mehreren parallel geschalteten Stahlflaschen F von je 40 Litern Rauminhalt entnommen, deren Fassungsvermögen gross genug war, um den Druck während der Versuche praktisch unveränderlich zu halten.

Das Vorsättigungsgefäss V wurde bei einzelnen Versuchen auf höhere Temperatur erhitzt, um das Gleichgewicht von beiden Seiten

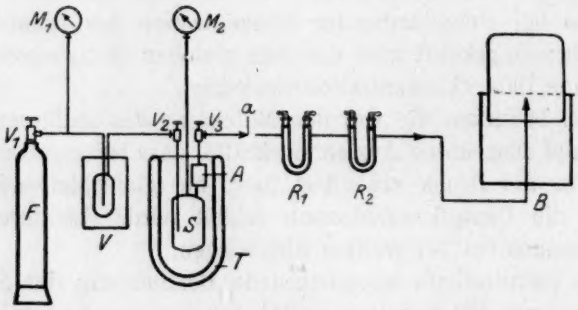


Fig. 4.

erreichen zu können. Das eigentliche Sättigungsgefäss S sowie der mit Kupferwolle gefüllte Flüssigkeitsabscheider A (zum Zurückhalten von Flüssigkeitströpfchen) — aus Kupferblech mit Schlaglot gelötet — befand sich in einem Thermostaten T. Die Drucke wurden mittels Stahlrohrfedermanometern[2]) gemessen.

Während eines Versuches waren in der Regel die Ventile V_1 und V_2 geöffnet, so dass in S der gleiche Druck herrschte wie in F; mittels V_3 wurde ein konstanter Gasstrom bis zu 120 Litern in der Stunde entnommen. Das grosse Volumen von F ermöglichte eine sehr gleichmässige Strömung. Durch Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit

[1]) Wasser wurde wegen seiner technischen Bedeutung auf Grund einer Anregung von Herrn Dr. R. Linde gewählt.

[2]) Die Manometer wurden im Laboratorium für technische Physik der Technischen Hochschule München durch Herrn Hausen mit einer Druckwage freundlichst nachgeeicht. Für kleinere Drucke liess die Genauigkeit der Ablesung zu wünschen übrig.

konnte die Erreichung der Sättigung sichergestellt werden. Das aus dem Thermostaten herausragende Rohr wurde bis zum Ventil V_3 elektrisch bis über die Sättigungstemperatur geheizt; nach Entspannung auf Atmosphärendruck war der Wasserdampfgehalt stets so niedrig, dass keine Kondensation mehr zu befürchten war.

Nachdem das Gas längere Zeit gleichmässig durch den Apparat geströmt und der Beharrungszustand erreicht war, wurde bei a die Verbindung mit den Absorptionsapparaten hergestellt. Der mitgeführte Wasserdampf wurde bei einzelnen Versuchen durch Kondensation in einem durch flüssige Luft gekühlten, blank polierten Kupfergefäss mit Kupferwollefüllung, bei der Mehrzahl der Versuche durch Absorption mittels P_2O_5 zur Wägung gebracht. Das Gasvolumen wurde mittels eines ausgemessenen Gasbehälters, bei mehreren Versuchen unter Zwischenschaltung einer geeichten Gasuhr gemessen.

Das Ergebnis der Versuche ist in Tabelle 1 enthalten.

In Spalte 3 ist die Gewichtsmenge Wasserdampf g (in Milligramm) angegeben, die in dem Volumen V' (Spalte 4) der Luft (bzw. H_2 oder CO_2), gemessen nach Entspannung unter dem Druck P' (Spalte 5) und bei der Temperatur T' (Spalte 6), enthalten ist. Das wirkliche Volumen der Luft V bei der Sättigungstemperatur T und unter dem Partialdruck $(P-p)$ ist dann $V = V' \cdot \frac{P'}{(P-p)} \cdot \frac{T}{T'} \cdot f$, wenn $f = \frac{(P-p)V}{RT}$ die Abweichung der Luft vom idealen Verhalten bei den Versuchsbedingungen zum Ausdruck bringt[1]). Die Sättigungskonzentration des Wasserdampfes beträgt also (in mg pro Liter)

$$x = \frac{g(P-p_0) \cdot T'^{2})}{V'P' \cdot T \cdot f}. \qquad (8)$$

b) Versuche mit flüssigem CO_2. Die Anordnung war prinzipiell die gleiche wie bei den Wasserdampfversuchen. Die Temperatur von 0° wurde durch ein Eisbad, die Temperatur von $-51{\cdot}5°$ durch ein Bad von Leichtbenzin, durch welches flüssige Luft in gleichmässigem und regulierbarem Strom hindurchging, aufrecht erhalten. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Tensionsthermometer mit Ammoniakfüllung nach Stock[3]).

[1]) Die Werte für den Korrektionsfaktor f sind den Messungen von Holborn und Schulze und anderen zu entnehmen; vgl. Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, 1923, Bd. I. — Bei Atmosphärendruck wird V als proportional mit T veränderlich angenommen.

[2]) Genauer $P-p$; die Differenz $p-p_0$ verschwindet gegen P. — P' ist in at einzusetzen.

[3]) Vgl. Henning und Stock, Zeitschr. f. Physik **4**, 226 (1921).

Tabelle 1. Verdampfung von Wasser bei $T = 323{\cdot}0°$ abs. ($x_0 = 82{\cdot}6$ mg/Liter.)

Vers.-Nr.	P kg/qcm	g mg	V' Liter	P' mm Hg	T'	Strömungsgeschwindigkeit w Liter/Std.	Vorsättigung bei $t°$ C.	f	x mg/Liter
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
a) Luft als indifferentes Gas.									
1	198·7	110·0	164·48	686·0	292·5	120	—	1·0475	122·9
2	194·5	165·0	226·6	691·5	291·0	120	—	1·0455	129·7
3	193·6	144·0	205·6	691·5	291·0	140	—	1·045	124·3
4	191·0	105·5	135·0	749·2	291·5	120	18	1·043	126·7
5	173·0	109·0	135·0	743·5	292·0	120	19	1·033	122·5
6	171·5	110·0	135·0	737·5	292·0	120	19	1·035	121·2
7	147·0	143·0	174·77	687·5	291·0	87	—	1·0213	113·4
8	146·7	43·0	50·0	687·5	291·0	100	—	1·0212	115·4
9	145·5	145·5	174·77	688·5	290·0	80	—	1·021	113·7
10	137·5	111·0	120·0	750·2	294·0	100	21	1·078	111·4
11	129·75	118·4	120·0	750·6	293·8	96	21	1·0148	112·3
12	126·75	132·0	135·0	748·5	293.0	102	20	1·0138	108·9
13	126·0	116·0	120·0	750·9	293·0	101	20	1·0134	106·7
14	124·25	134·0	135·0	746·0	292·5	60	19	1·013	108·6
15	123·5	119·0	120·0	750·8	293·2	112	20	1·0125	107·5
16	121·0	121·4	120·0	750·9	293·0	111	20	1·012	107·4
17	110·8	62·0	61·62	685·5	291·0	120	—	1·0085	106·7
18	109·0	146·0	143·93	687·0	292·0	70	19	1·0083	106·0
19	108·0	161·0	156·26	687·0	292·0	50	19	1·0080	106·7
20	102·0	128·1	110·0	736·0	289·0	50	93	1·006	105·4
21	98·0	161·0	135·0	739·4	292·5	120	19	1·0053	104·6
22	82·3	134·0	107·8	689·5	290·0	110	—	1·0022	97·6
23	80·4	137·0	107·6	689·5	290·0	60	17	1·0018	97·7
24	76·9	86·0	64·62	688·0	290·0	30	17	1·0012	97·9
25	75·8	88·0	64·68	688·0	290·0	30	17	1·001	98·7
26	13·1	174·0	25·7	686·5	290·0	60	—	0·9987	84·6
27	12·0	188·0	25·72	686·5	290·0	50	—	0·9989	83·6
28	11·1	203·0	25·72	686·5	290·0	30	17	0·999	83·4
29	10·2	268·0	30·84	686·5	290·0	60	17	0·999	84·3
b) H_2 als indifferentes Gas.									
30	145·0	106·2	120·0	741·4	289·0	40	16	1·084	105·0
31	138·5	105·6	120·0	738·5	292·0	40	19	1·080	101·5
32	126·5	56·5	61·0	741·5	289·0	37	16	1·072	96·9
33	108·6	124·6	120·0	743·1	288·5	37·5	15	1·0615	93·8
34	106·5	95·1	90·0	742·9	289·5	36	16	1·060	94·1
35	103·0	108·5	100·0	740·9	289·0	37·5	16	1·0583	93·7
36	101·0	98·8	90·0	740·4	289·0	36·0	16	1·057	93·1
37	96·5	70·5	62·0	741·9	289·0	62	16	1·0545	92·8
38	96·5	118·8	105·0	741·9	289·0	52	16	1·0545	91·7
39	96·5	112·4	99·5	741·5	289·5	33	16	1·0545	91·8
40	80·0	129·8	100·0	736·0	289·0	47	93	1·045	88·7
41	78·5	106·0	80·0	743·9	289·5	37·5	16	1·044	88·1
42	73·0	100·2	70·0	744·5	289·0	36·0	16	1·041	88·6
43	58·5	98·6	59·0	744·5	289·0	35·0	16	1·0325	83·5
44	46·5	113·6	55·0	744·5	289·0	34·5	16	1·026	82·5

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Vers.-Nr.	P kg/qcm	g mg	V' Liter	P' mm Hg	T'	Strömungsgeschwindigkeit w Liter/Std.	Vorsättigung bei $t°$ C.	f	x mg/Liter
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
				c) CO_2 als indifferentes Gas.					
45	87·0	226·0	92·52	691·0	291·5	90	—	0·560	363·8
46	87·0	224·0	92·52	691·0	291·5	90	18	0·560	360·8
47	87·0	127·0	51·4	691·0	291·5	60	—	0·560	368·3
48	87·0	63·0	25·7	691·5	291·0	60	18	0·560	364·4
49	87·0	125·0	51·4	691·5	291·0	50	—	0·560	361·6
50	59·0	85·0	30·84	691·5	291·0	53	—	0·742	214·5
51	56·0	110·0	41·12	694·5	291·0	60	—	0·758	189·0
52	55·5	108·0	41·12	694·5	291·0	60	—	0·760	183·4
53	55·0	107·0	41·12	694·5	291·0	50	—	0·763	179·0
54	40·0	138·0	43·65	693·5	291·0	60	—	0·837	144·3
55	40·0	138·0	43·65	693·5	291·0	45	—	0·837	144·3

Tabelle 2.

Verdampfung von Wasser bei $T = 343·2°$ abs. ($x_0 = 198·8$ mg/Liter.)

				a) Luft als indifferentes Gas.					
61	159·8	125·2	60·0	732·3	290·0	30	17	1·0376	272·2
62	156·0	94·4	45·0	731·3	290·5	45	17·5	1·036	268·4
63	155·2	127·7	60·0	732·3	290·5	65	17·5	1·0354	270·7
64	153·0	96·3	45·0	731·3	290·5	44	110	1·0344	268·9
65	152·5	108·4	50·0	732·8	290·0	60	120	1·0345	270·5
66	150·0	97·2	45·0	730·8	291·0	135	110	1·0225	267·0
67	128·1	98·4	40·0	733·8	290·0	80	17	1·0235	260·1
68	124·0	102·4	40·0	733·8	290·0	40	110	1·022	262·4
69	94·5	76·7	25·0	727·8	292·0	40	19	1·012	245·5
70	90·0	79·7	25·0	728·3	291·5	38	110	1·0105	242·7
71	83·3	87·2	25·0	728·9	291·5	25	110	1·0085	246·0
72	78·3	92·0	25·0	733·8	290·0	60	17	1·0073	241·2
73	77·0	94·3	25·0	732·8	291·0	40	110	1·007	244·4
74	74·5	115·1	30·0	733·3	290·5	15	17·5	1·0065	240·1
75	46·5	147·5	25·0	734·8	289·0	40	16	1·0015	229·3
76	44·8	150·9	25·0	733·8	290·0	60	110	1·0013	227·1
77	43·8	152·8	25·0	733·8	290·0	17·5	110	1·0012	224·7
78	16·5	152·1	10·0	731·3	289·0	12	16	1·0	208·4
79	15·7	161·0	10·0	731·3	289·0	20	16	1·0	209·7
80	15·0	168·2	10·1	731·3	289·0	20	120	1·0	207·0
81	5·0	217·3	4·23	733·0	289·0	5·7	16	1·0	203·1
82	4·5	239·0	4·18	733·0	289·0	6·3	120	1·0	201·9
83	3·0	156·1	1·76	732·2	289·0	4·2	120	1·0	201·1

Tabelle 2. (Fortsetzung.)

Versuch Nr.	P kg/qcm²	g mg	V' Liter	P' mm Hg	T'	Strömungsgeschwindigkeit w Liter/Stunde	Vorsättigung bei t° C.	f	x mg/Liter
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
b) H_2 als indifferentes Gas.									
84	157·5	114·7	60·0	737·3	289·5	60	16·5	1·088	232·4
85	155·0	115·8	60·0	735·6	288·5	85	15·5	1·087	230·8
86	153·5	76·8	40·0	737·3	289·5	30	110	1·0855	228·0
87	152·7	118·0	60·0	735·6	288·5	67	120	1·085	232·1
88	149·5	80·5	40·0	737·3	289·5	60	110	1·083	233·3
89	143·0	160·8	80·0	736·8	290·0	67	17	1·079	224·2
90	129·6	97·5	45·0	736·8	290·0	60	110	1·071	220·6
91	116·6	96·0	41·0	736·8	290·0	34	110	1·0634	214·0
92	115·5	95·5	40·0	736·8	290·0	55	110	1·0632	218·1
93	114·1	71·3	30·0	735·3	291·0	25	110	1·062	216·0
94	111·5	78·4	33·0	731·3	290·5	23	110	1·0605	212·3
95	108·1	100·7	40·0	736·9	287·5	40	120	1·0585	213·5
96	88·5	178·5	60·0	732·3	289·5	65	16·5	1·0475	212·2
97	86·6	120·0	40·0	732·3	289·5	40	16·5	1·0463	209·6
98	84·6	122·8	40·0	731·8	289·5	40	16·5	1·045	209·9
99	67·1	94·9	25·0	731·3	290·0	35	17	1·035	208·1
100	64·7	98·4	25·0	730·5	290·0	32	110	1·0345	208·6
101	26·75	188·0	20·0	735·0	288·0	86	15	1·013	205·9
102	24·65	203·5	20·0	735·0	288·0	85	120	1·0125	205·3
103	22·25	223·5	20·0	735·0	288·0	40	130	1·011	203·6
c) CO_2 als indifferentes Gas.									
104	52·0	108·5	15·0	730·6	288·5	5	—	0·830	381·1
105	52·2	108·5	15·0	730·3	288·8	11	—	0·830	386·3
106	52·0	109·0	15·0	730·0	288·5	25	—	0·830	383·2
107	52·0	108·4	15·0	730·0	288·5	25	15·5	0·830	381·1
108	52·0	109·6	15·0	730·0	288·5	7	120	0·830	385·3
109	39·0	126·0	15·0	730·0	288·5	50	—	0·875	314·5
110	39·0	125·5	15·0	730·0	288·5	35	—	0·875	313·3
111	30·5	159·4	15·0	730·0	288·5	30	—	0·905	281·3
112	30·5	150·6	15·0	730·0	288·5	90	—	0·905	283·6

An Stelle der Vorsättigung wurden die Flaschen F mit Gemischen gefüllt, die zum Teil einen höheren Gehalt an Kohlensäure aufwiesen als nach der Sättigung. Das bei V_3 auftretende Gas wurde gasvolumetrisch durch Absorption des Kohlendioxyds in $NaOH$ untersucht.

Tabellen 3 und 4 enthalten die Beobachtungen. In Spalte 4 ist der CO_2-Gehalt y des entspannten Gases in Volumenprozent angegeben, der dem Verhältnis der Molzahlen gleich gesetzt werden darf. Um hieraus die Sättigungskonzentration zu berechnen, müsste man die Zu-

Verdampfung von CO_2.

Tabelle 3.

$T = 221{\cdot}5°$ abs.

Vers. Nr.	Pressgas	P kg/qcm	y % CO_2	p kg/qcm
1	2	3	4	5
133	N_2	42·0	22·2	7·04
134	N_2	62·5	18·2	7·37
135	$N_2 + 51{\cdot}6$% CO_2	77·0	17·6	7·64
136	N_2	81·0	17·6	7·79
137	N_2	96·0	17·9	7·96
138	N_2	112·0	18·8	8·24
139	N_2	126·0	20·0	8·51
140	$N_2 + 41{\cdot}5$% CO_2	130·0	20·5	8·59
141	N_2	144·5	23·0	8·87
142	N_2	148·0	23·7	8·94
143	N_2	151·5	24·8	9·01
144	N_2	153·5	25·6	9·05
145	N_2	158·5	27·0	9·15
146	H_2	81·0	12·0	7·69
147	H_2	98·5	10·5	8·00
148	H_2	104·0	10·1	8·1
149	$H_2 + 22{\cdot}2$% CO_2	104·0	10·1	8·1
150	H_2	116·5	9·4	8·33
151	$H_2 + 22{\cdot}2$% CO_2	116·5	9·4	8·33
152	H_2	162·5	8·4	9·23

Tabelle 4.

$T = 273{\cdot}1°$ abs.

Vers. Nr.	Pressgas	P kg/qcm	y % CO_2	p kg/qcm
1	2	3	4	5
154	N_2	55·5	74·4	37·8
155	N_2	66·0	66·8	39·1
156	$N_2 + 82{\cdot}3$% CO_2	67·3	66·5	39·4
157	$N_2 + 55{\cdot}6$% CO_2	67·3	66·5	39·4
158	N_2	67·3	66·5	39·4
159	$N_2 + 51{\cdot}0$% CO_2	67·3	66·5	39·4
160	N_2	70·5	64·2	39·8
161	N_2	78·3	61·6	40·7
162	N_2	79·0	61·5	40·8
163	N_2	84·6	60·3	41·5
164	N_2	91·5	59·4	42·5
165	H_2	126·0	45·8	47·4
166	H_2	126·0	45·8	47·4
167	H_2	106·5	50·3	44·35
168	H_2	95·5	53·4	42·80
169	H_2	81·0	59·4	40·85
170	H_2 } Vorsätt.	71·5	64·3	39·35
171	H_2 } bei 15° C.	60·5	71·3	38·35

standsgleichung des Gemisches kennen. Solange die CO_2-Konzentration gering ist, kann man das Gasvolumen bei der Sättigung aus dem Volumen des reinen N_2 unter den Versuchsbedingungen und mit Vernachlässigung der Veränderung desselben durch die Kohlensäure berechnen. Bezeichnet wieder $f = \frac{PV}{RT}$ die Abweichung von dem idealen Verhalten bei den im Sättigungsgefäss herrschenden Werten von Druck und Temperatur, so ergibt sich

$$y = \frac{p \cdot f_{N_2}}{(P-p) f_{CO_2} + p f_{N_2}} \quad \text{bzw.} \quad y = \frac{p f_{\text{Gemisch}}}{P f_{CO_2}} . \tag{9}$$

5. Der zum Gesamtdruck P gehörige Sättigungspartialdruck ist bei den Versuchen mit Wasser nach Gleichung (3) zu berechnen, da bei den hier in Betracht kommenden geringen H_2O-Konzentrationen die Gesetze idealer Gase mit genügender Genauigkeit gelten[1]). Man kann daher auch ohne erheblichen Fehler die Dampfkonzentration x', die bei Abwesenheit einer Einwirkung des komprimierten Gases auf den Wasserdampf dem lediglich durch die Pressung der Flüssigkeit erhöhten Dampfdruck p entsprechen würde, $x' = x_0 \frac{p}{p_0}$ setzen, wobei x_0 und p_0 sich auf die Verdampfung reinen Wassers im Vakuum beziehen. Diese Werte sind in Fig. 5 zusammen mit den beobachteten H_2O-Konzentrationen als Funktion des Gesamtdruckes P eingetragen (gestrichelte Kurven).

Bei den Versuchen mit verdampfender CO_2 wurde der Sättigungsdruck aus der $p-V$-Isotherme graphisch ermittelt. Die 0°-Isotherme wurde unter Berechnung einiger Werte nach den Zustandsgleichungen von van der Waals und Wohl extrapoliert; für $-51{\cdot}5°$ wurde durch den Sättigungspunkt[2]) eine van der Waalssche Kurve gezogen. Trägt man einerseits den Wert des Integrals $A_1 = \int_{p_0}^{p} V dp$ als Funktion von p, andererseit den Wert $A_2 = v(P-p_0)$ als Funktion von P graphisch auf, so findet man nach Gleichung (2) durch Gleichsetzung von A_1 und A_2 unmittelbar den zu jedem P gehörigen Wert von p.

---

[1]) Auch die von Nernst [Verh. d. d. Physik. Ges. **11**, 313 (1909)] durch Doppelmolekülbildung erklärten Abweichungen spielen für unsere Berechnung noch keine Rolle.

[2]) Vgl. Langen, Z. f. d. ges. Kälteindustrie **28**, 2 (1921) u. Sulzer, Rev. gen. du Froid 1923, 187.

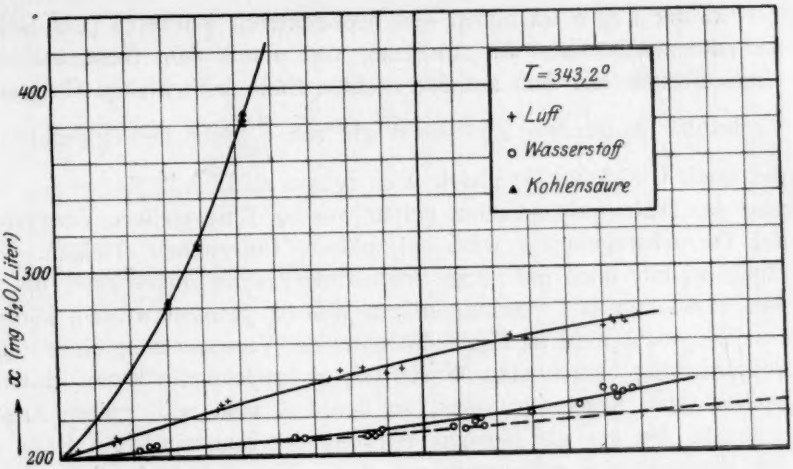

T = 343,2°
+ Luft
o Wasserstoff
▲ Kohlensäure
400
300
200
x (mg H₂O/Liter)

Fig. 5a.

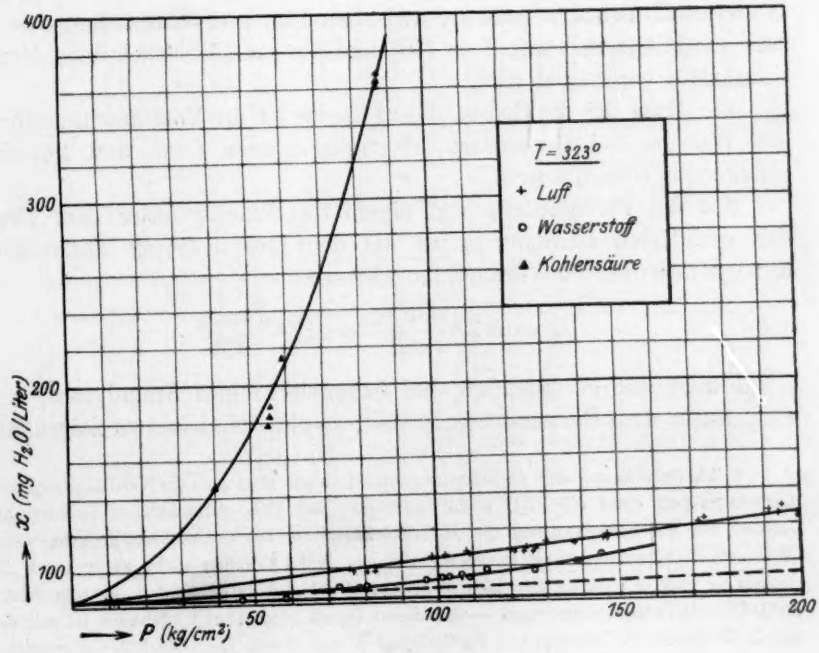

T = 323°
+ Luft
o Wasserstoff
▲ Kohlensäure
400
300
200
100
x (mg H₂O/Liter)
50
100
150
200
P (kg/cm²)

Fig. 5b.

In der Fig. 6 ist neben den beobachteten y-Werten (CO_2-Gehalt im entspannten Gas) die Änderung von p mit dem Gesamtdruck P eingezeichnet (mit dem auf der rechten Seite befindlichen Ordinatenmassstab). Ausserdem sind die Werte von $\frac{p}{P}$ gestrichelt eingezeichnet, die nach Gleichung (8) gleich y zu setzen sind, falls $f_{CO_2} = f_{N_2}$, falls also das Daltonsche Gesetz gelten würde. Eine weitere Verwertung der Versuchsergebnisse wird bei späterer Gelegenheit erfolgen. Vorläufig sei nur noch auf einige Schlussfolgerungen hingewiesen, die aus den Versuchen mit verdampfendem Wasser gezogen werden können.

Vergleicht man in Fig. 5 die unter der Voraussetzung einer reinen Presswirkung berechneten Werte von x' (gestrichelte Kurve) mit den beobachteten Konzentrationen, so bemerkt man z. T. grosse Abweichungen, die auf die lösende Wirkung der komprimierten Gase auf den Wasserdampf zurückzuführen sind. Man sieht, wie die x-Kurve für Wasserstoff nahe an der Kurve der x'-Werte verläuft, während die Wasserdampfkonzentrationen bei Gegenwart von Luft durchweg höher liegen und bei Kohlensäure ausserordentlich viel grössere Abweichungen auftreten. Hieraus ist zu schliessen, dass zwischen Wasserdampf und Wasserstoff ziemlich geringe, zwischen Luft und Wasserdampf schon sehr merkliche und zwischen CO_2 und H_2O recht beträchtliche Attraktionskräfte vorhanden sind.

Ein Mass für die Grösse dieser Kräfte ist die Verdampfungswärme des Wassers bei Gegenwart der verschiedenen Gase und bei festgehaltenem Gesamtdruck.

Für die Verdampfung von einem Mol Wasser unter dem Druck des gesättigten Dampfes p_0 ist bei den hier in Frage kommenden Konzentrationen die Verdampfungswärme

$$\lambda_0 = RT^2 \frac{d \ln p_0}{dT} = RT^2 \frac{d \ln x_0}{dT} .$$

Findet die Verdampfung bei Gegenwart eines Fremdgases, z. B. CO_2, unter dem Gesamtdruck P statt, so gilt, wie leicht zu zeigen ist[1]),

[1]) Zur Berechnung der Verdampfungsarbeit denkt man sich die Verdampfung unter Zurückschieben eines für H_2O undurchlässigen, für CO_2 durchlässigen Kolbens ausgeführt, auf welchen dann nur die H_2O-Moleküle bzw. solche Molekülaggregate, welche H_2O enthalten, einen Druck ausüben. Solange jedes Teilchen nicht mehr als 1 H_2O enthält — und das ist bei der kleinen Anzahl H_2O-Moleküle gegenüber der sehr grossen Zahl CO_2-Moleküle anzunehmen — ist dieser Druck (der nicht identisch ist mit dem durch Gleichung (3) bestimmten Partialdruck p der freien H_2O-Moleküle) proportional der beobachteten Wasserdampf-Konzentration x.

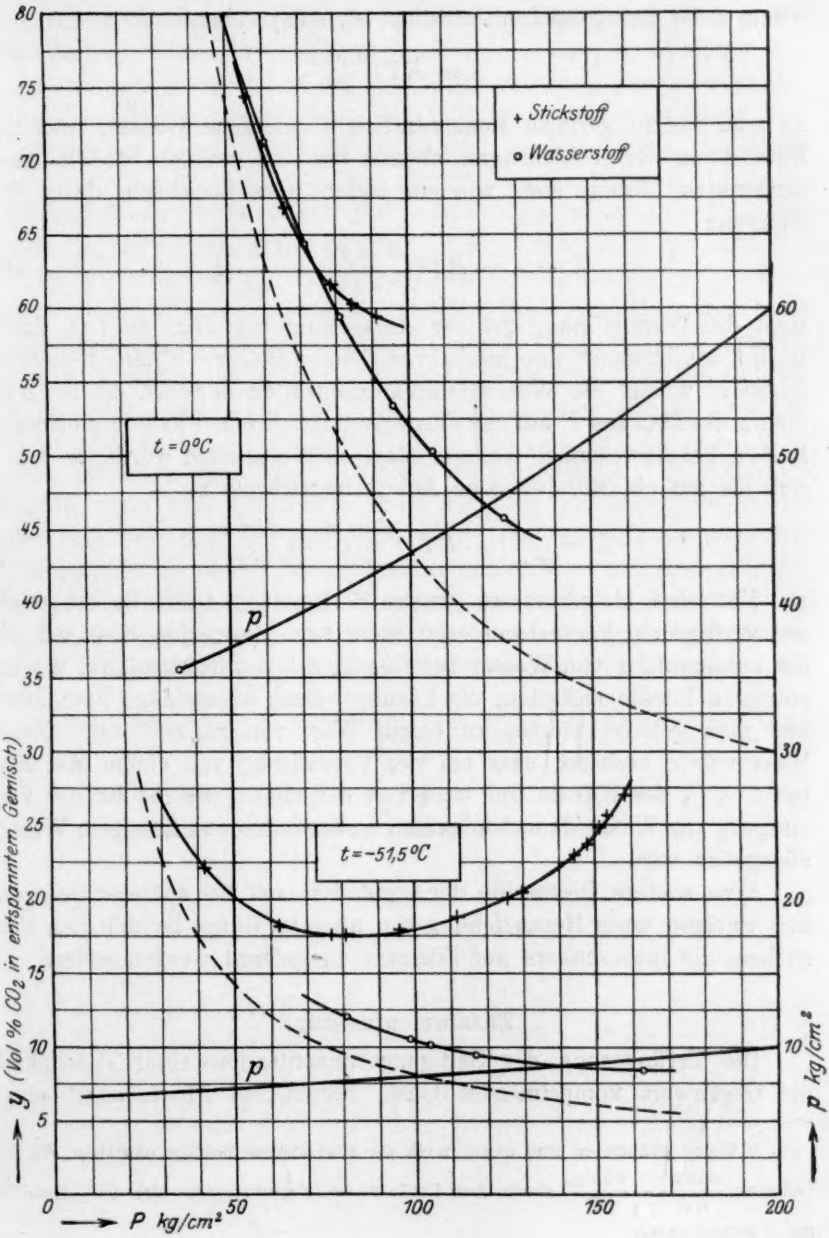

+ Stickstoff
o Wasserstoff
t = 0°C
t = −51,5°C
p
p
y (Vol % CO_2 in entspanntem Gemisch)
P kg/cm²
p kg/cm²
0
50
100
150
200
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80

Fig. 6.

wenn x die Sättigungskonzentration ist, entsprechend

$$\lambda = RT^2 \frac{d \ln x}{dT},$$

da man das in geringer Konzentration vorhandene Wasser, trotz der Einwirkung der Kohlensäure, ebenso wie den gelösten Stoff in einer verdünnten Lösung, stets wie ein ideales Gas behandeln darf. Die Differenz

$$\lambda_0 - \lambda = RT^2 \left(\frac{d \ln x_0}{dT} - \frac{d \ln x}{dT} \right) \tag{10}$$

stellt die Wärmetönung bei der Anlagerung von H_2O an CO_2 dar[1]). Berücksichtigt man[2]), dass hierbei von x Molen H_2O $(x - x')$ Mole reagieren, wobei x' wieder die Wasserdampfkonzentration darstellt, die bei Ausübung des Druckes P auf die Flüssigkeit durch einen halbdurchlässigen Kolben bei Abwesenheit anderer Gase sich einstellen würde, so ergibt sich die auf ein Mol bezogene Anlagerungswärme zu

$$L = \frac{x}{x - x'} \cdot RT^2 \left(\frac{d \ln x_0}{dT} - \frac{d \ln x}{dT} \right). \tag{11}$$

Für eine einigermassen genaue Bestimmung dieser Grösse reicht das vorliegende Versuchsmaterial nicht aus. Immerhin lässt sich für die Verdampfung von Wasser bei Gegenwart von Kohlensäure, wo die stärksten Effekte auftreten, die Lösungswärme überschlägig berechnen, und man gelangt hierbei zu einem Wert von rd. 2000 cal. Dieser Wert würde besagen, dass bei der Vereinigung von einem Mol H_2O mit CO_2 $^1/_5$ der Wärme frei wird von derjenigen, welche bei der Vereinigung von Wasserdampfmolekülen untereinander zu flüssigem Wasser abgegeben wird.

Eine weitere Diskussion der Ergebnisse soll bei späterer Gelegenheit erfolgen unter Heranziehung von noch im Gange befindlichen Versuchen, die insbesondere auf Edelgase ausgedehnt werden sollen.

Zusammenfassung.

Die Veränderung der Sättigungskonzentration einer Flüssigkeit, die Gegenwart komprimierter Gase, beruht bei Abwesenheit einer

---

[1]) Genau genommen sind hierin noch die sehr kleinen Beträge enthalten, die der Differenz $\frac{d \ln x'}{dT} - \frac{d \ln x_0}{dT}$ sowie dem Einfluss des Eigenvolumens der CO_2-Moleküle auf λ entsprechen.

[2]) Unter der rein formal zulässig erscheinenden Annahme, dass man die Einwirkung von CO_2 auf H_2O wie eine chemische Reaktion behandeln darf.

chemischen Einwirkung auf zwei verschiedenen Ursachen, erstens der Pressung der Flüssigkeit und zweitens einer lösenden Wirkung des komprimierten Gases auf den Dampf. Die Pressung bewirkt eine Erhöhung des Partialdruckes über der Flüssigkeit, die unabhängig von der Natur des pressenden Mediums lediglich eine Funktion des auf die Flüssigkeit ausgeübten Druckes ist. Die zweite Ursache — das Lösungsvermögen des komprimierten Gases — ist eine ausgesprochene Materialeigenschaft und bewirkt eine Erhöhung der Konzentration des Dampfes.

Die Veränderung der Dampfkonzentration von Wasser und Kohlensäure durch Luft, N_2, H_2 und (im ersteren Fall) durch CO_2 wurde bis zu Drucken von 200 at experimentell bei je 2 Temperaturen bestimmt.

Für die Berechnung der Dampfdruckerhöhung durch Pressung wird eine einfache Ableitung gegeben und die Sättigungsdrucke als Funktion des Gesamtdruckes für die untersuchten Fälle berechnet. Der Unterschied zwischen den diesen Drucken entsprechenden Dampfkonzentrationen und den beobachteten ist auf das Lösungsvermögen des komprimierten Gases zurückzuführen. Dieses erweist sich gegenüber Wasserdampf klein bei H_2, wesentlich grösser bei Luft und sehr beträchtlich bei CO_2. — Aus der Änderung der H_2O-Dampfkonzentration mit der Temperatur bei Gegenwart von komprimiertem CO_2 kann die Verdampfungswärme angenähert berechnet werden.

Höllriegelskreuth und Sürth a. Rh., Lab. d. Ges. f. Linde's Eismaschinen A. G.
Mai 1924.

On the Equilibria of the System consisting of Mercuric Chloride, Ammonium Chloride, Potassium Chloride and Water at 25.0°.

By

Yukichi Osaka and Kinji Ando.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 5. 24.)

Mercuric chloride and potassium chloride form from their aqueous solution at 25° the following three double salts[1]):

$HgCl_2 . KCl . H_2O$, $HgCl_2 . 2KCl . H_2O$ and $2HgCl_2 . KCl . 2H_2O$,

and mercuric chloride and ammonium chloride form at 30° the following four double salts[2]):

$HgCl_2 . NH_4Cl . H_2O$, $HgCl_2 . 2NH_4Cl . H_2O$,

$3HgCl_2 . 2NH_4Cl . H_2O$ and $9HgCl_2 . 2NH_4Cl$.

On the other hand, potassium chloride and ammonium chloride form from their aqueous solutions two series of solid solutions with a gap. At 25° the gap is 27—95 molar percentages of ammonium chloride according to Uyeda[3]) and about 17—97 according to Fock[4]).

Suggested by these facts, we have undertaken the study of the system consisting of mercuric chloride, ammonium chloride, potassium chloride and water at 25°. Although there remain some points still to be studied, we wish to report on this occasion the results so far obtained.

---

1) H. W. Foote and Levy, Amer. Chem. Journ. **35**, 238 (1906).
2) P. H. Meerburg, Zeitschr. f. anorg. Chemie **59**, 136 (1908).
3) 8th Int. Cong. Appl. Chem. **22**, 237 (1912).
4) Zeitschr. f. Krist. **28**, 337 (1897).

Materials.

The salts were of Jap. Pharm. Mercuric chloride and potassium chloride were thrice recrystallised from neutral aqueous solutions, while ammonium chloride was thrice recrystallised from an aqueous solution with some free ammonia. Ordinary distilled water was used.

Analytical Methods.

The analysis was carried out by ordinary methods. Mercury was determined as mercuric sulphide. Ammonia was distilled into a known quantity of standard sulphuric acid and the excess of the acid titrated back with a standard caustic soda with „alizarin" as indicator. The total chlorine was determined bei Volhards method, improved by Rothmund and Burgstaller. Potassium and water were estimated by calculation.

Experimental Procedure and Calculation of the Results.

The materials were mixed in certain calculated proportions and the mixture in a vessel was made to rotate in a thermostat at 25·0° until the equilibrium was attained.

When KCl is added to a system having $HgCl_2 . 2NH_4Cl . H_2O$ and NH_4Cl as the solid phases, the double salts, $HgCl_2 . 2NH_4Cl . H_2O$ and $HgCl_2 . 2KCl . H_2O$, form solid solutions and the single salts, KCl and NH_4Cl, also form solid solutions. In this case, the method used by Hayami[1]) in this laboratory was adopted with some modification. A special tube of H-form of a capacity of about 40 cc. was used and in its horizontal part a hollow cork with a stretched piece of cotton cloth instead of the latter only as Hayami did. This reduced the time necessary for equilibrium to 7—10 days. When NK_4Cl or a solid solution of KCl in NH_4Cl was one of the solid phases, it was nearly perfectly separated from the other, as it floated on the furface. But when a solid solution of NH_4Cl in KCl was formed, the separation of the two kinds of the solid solutions became difficult.

In other cases, an Erlenmeyer flask of a capacity of about 30 cc. was used. When two kinds of crystals were macroscopically observed and were separable by the difference in densities, they were separated mechanically as much as possible for analysis.

When the double salt, $9HgCl_2 . 2NH_4Cl$, is to be a solid phase, a state of supersaturation was retained and it required a long time for

[1]) Mem. sci. Coll. Kyoto Imp. Univ. **4**, 363 (1920).

the stable equilibrium, as Meerburg remarked. Thus in this case a small quantity of the crystals of $9HgCl_2 . 2NH_4Cl$, previously prepared, was added and the rotation in the thermostat was further continued for 2 or 3 weeks.

When two kinds of solid phases, for example,

$HgCl_2 . x(NH_4Cl)_2(1-x)(KCl)_2 . H_2O$ and $yNH_4Cl . (1-y)KCl$,

are in equilibrium with a solution, their compositions were found graphically from the composition of the solution and that of each solid phase, mixed with a small quantity of the other and also with some mother liquor, in the following way: —

Let the compositions of the solution and impure solid phases be represented by the general formula:

$$100mH_2O . XHgCl_2 . Y(NH_4Cl)_2 . (100-X-Y)(KCl)_2.$$

We designate the two kinds of impure solid phases as A and B and take a special case for illustration.

	X	Y	$100-X-Y$	m
Liquid solution . .	26·29	27·92	45·79	10·37
Solid phase A . .	3·00	5·00	92·00	0·18
Solid phase B . .	48·71	5·38	45·91	0·55

We take rectangular coordinates, taking m as the ordinates and X as the absissas (Fig. 1). The point S represents the liquid solution

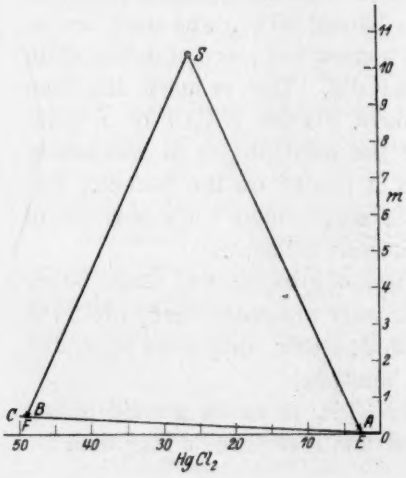


Fig. 1.

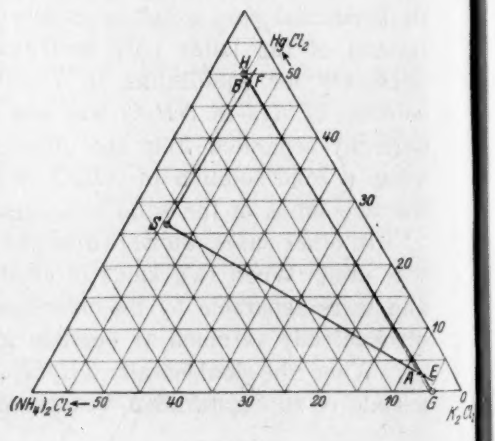


Fig. 2.

and A and B the solid solutions. The point O represents an anhydrous solid phase with no mercury and C the other pure solid solution,

$$HgCl_2 . x(NH_4Cl)_2 . (100 - x) . (KCl)_2H_2O.$$

Then the solid solutions containing no mother liquor must lie on the straight line OC and also on the straight lines SA and SB respectively. Thus the points of intersection must correspond to the two solid solutions in question.

Then to find the positions of these points on the diagram of triangular coordinates, taking $HgCl_2$, $(NH_4)_2Cl_2$ and K_2Cl_2 as the components, plot the points, S, A and B, from the data given, and on the lines, SA and SB, plot the points E and F. Prolong the line EF to meet the lines representing the pure solid solutions respectively. The points of intersection will be the points required (Fig. 2).

Results.

1. The Solid Phases:

$$x(NH_4)_2 . Cl_2(1 - x)K_2Cl_2 \qquad (I)$$

and

$$HgCl_2 . y(NH_4)_2Cl_2 . (1 - y)K_2Cl_2 . H_2O \qquad (II)$$

The results of the experiments are given in Table 1, in which the compositions of the liquid solutions and those of each of the solid solutions, somewhat mixed with the other and also wite some mother liquor, are given in gram percentages.

From these data the compositions were calculated to be represented by the formula:

$$100mH_2O . XHgCl_2 . Y(NH_4)_2Cl_2 . (100 - X - Y)K_2Cl_2,$$

and those of the pure solid phases were estimated graphically by the method above described. The results of the calculation and estimation are given in Table 2.

The results are graphically represented in Fig. 3, putting m out of consideration.

The curves FPG represent the liquid solution, AB the solid solutions (I) which have a gap, and DE the solid solutions (II), in which the miscibility is complete. The point P represents the solution in equilibrium with the three solid solutions.

2. The Solid Phases:

$$HgCl_2 \cdot x\,(NH_4)_2Cl_2 \cdot (1 - x)\,K_2Cl_2 \cdot H_2O$$

and

$$2\,HgCl_2 \cdot y\,(NH_4)_2Cl_2 \cdot (1 - y)\,K_2Cl_2 \cdot 2\,H_2O.$$

Table 1.

No.	Liquid solution				Solid solution (I)				Solid solution (II)			
	$HgCl_2$	$(NH_4)_2Cl_2$	K_2Cl_2	H_2O	$HgCl_2$	$(NH_4)_2Cl_2$	K_2Cl_2	H_2O	$HgCl_2$	$(NH_4)_2Cl_2$	K_2Cl_2	H_2O
1	47·80	24·61	0·0	27·59	—	—	—	—	—	—	—	—
2	42·87	23·11	1·84	32·18	2·89	95·20	0·36	1·55	65·74	19·93	9·38	4·96
3	39·93	21·62	4·74	34·71	2·71	95·17	0·28	1·84	65·54	17·96	11·55	4·95
4	32·91	20·74	6·88	39·42	1·43	95·54	0·64	2·39	63·26	12·63	17·78	6·33
5	31·87	20·08	7·99	40·06	4·35	91·30	1·70	2·65	63·26	12·44	18·89	5·41
6	30·37	19·44	8·45	41·74	1·25	94·92	1·56	2·27	63·32	10·88	19·78	6·02
7	28·80	19·37	9·85	41·98	2·28	79·32	16·60	1·80	62·08	10·36	21·34	6·22
8	28·88	19·32	9·68	42·12	2·59	22·72	71·93	2·76	62·69	9·58	22·22	5·51
9	27·31	17·49	11·42	43·78	3·34	13·00	81·50	2·16	60·77	7·84	26·52	4·87
10	24·49	14·40	13·05	48·06	2·92	9·60	81·10	6·38	61·16	4·52	28·43	5·89
11	23·57	12·09	15·83	48·51	2·49	6·79	88·65	2·07	61·32	3·62	30·65	4·41
12	20·04	8·38	19·17	52·41	5·29	3·48	89·18	2·15	61·17	2·66	31·62	4·55
13	18·04	5·40	21·71	54·85	2·25	2·06	93·80	1·89	60·57	1·26	33·47	4·60
14	16·52	3·04	23·57	56·87	2·34	1·55	93·21	2·85	59·38	0·74	35·12	4·76
15	14·76	0·0	26·45	58·79	—	—	—	—	—	—	—	—

Table 2.

No.	Liquid solution				Solid solution (I)				Solid solution (II)			
	X	Y	$100-X-Y$	m	X	Y	$100-X-Y$	m	X	Y	$100-X-Y$	m
1	43·35	56·65	0·0	3·77	—	—	—	—	—	—	—	—
2	40·88	55·93	3·91	4·62	0	99·9	0·1	0	50·0	37·8	12·2	0·5
3	38·60	53·05	8·35	5·06	0	99·9	0·1	0	50·0	34·2	15·8	0·5
4	33·59	53·65	12·76	6·05	0	99·0	1·0	0	50·0	24·2	25·8	0·5
5	32·73	52·34	14·93	6·20	0	99·1	0·9	0	50·0	22·3	27·7	0·5
6	31·95	51·87	16·18	6·62	0	98·9	1·1	0	50·0	21·0	29·0	0·5
7	30·04	51·26	18·70	6·60	0	87·0	13·0	0	50·0	18·9	31·1	0·5
8	30·24	51·31	18·45	6·65	0	30·0	70·0	0	50·0	18·1	31·9	0·5
9	29·52	48·00	22·48	7·30	0	17·2	82·8	0	50·0	15·0	35·0	0·5
10	28·88	43·10	28·02	8·54	0	12·0	88·0	0	50·0	8·9	41·1	0·5
11	28·37	36·94	34·69	8·80	0	9·0	91·0	0	50·0	7·1	42·9	0·5
12	26·29	27·92	45·79	10·37	0	4·7	95·3	0	50·0	5·4	44·6	0·5
13	25·30	19·24	55·46	11·60	0	2·6	97·4	0	50·0	2·6	47·4	0·5
14	24·60	11·50	63·90	12·76	0	2·5	97·5	0	50·0	1·1	48·9	0·5
15	23·45	—	76·55	14·08	—	—	—	—	—	—	—	—

In this case, both the solid solutions have no gap. They could not be separated from each other and the residues were analysed only for the ascertaining of their nature. The results are given in table 3.

Table 3.

Nr.	Liquid solution.				Solid phases.			
	$HgCl_2$	$(NH_4)_2Cl_2$	K_2Cl_2	H_2O	$HgCl_2$	$(NH_4)_2Cl_2$	K_2Cl_2	H_2O
1	56·31	21·01	0·0	22·68	—	—	—	—
2	51·01	18·54	2·57	27·88	66·37	20·63	6·92	6·08
3	46·50	15·30	5·83	32·37	72·95	9·77	12·63	4·65
4	41·54	11·90	9·05	37·51	69·52	5·75	18·31	6·42
5	37·07	8·64	12·28	42·01	61·84	4·15	19·17	14·84
6	29·02	1·94	18·88	50·16	60·58	0·70	29·00	9·72
7	27·34	0·0	20·45	52·21	—	—	—	—

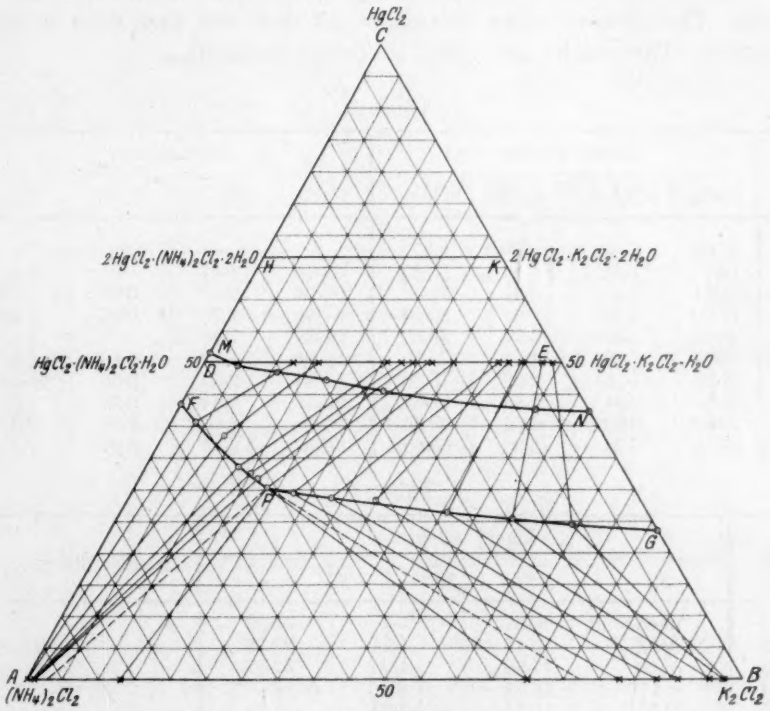


Fig. 3.

From Table 3, Table 4 was calculated and the results are graphically represented in Fig. 3. The straight lines, *DE* and *HK*, represent

the two kinds ot solid solutions and the curve *MN* represents the liquid solutions.

Table 4.

Nr.	Liquid solution.				Solid phases.
	X	*Y*	100 - *X* - *Y*	*m*	
1	51·37	48·63	0·0	3·12	
2	49·65	45·79	4·56	4·09	$HgCl_2 . x(NH_4)_2Cl_2 . (1-x) K_2Cl_2 . H_2O$
3	48·65	40·47	11·07	5·06	and
4	47·10	34·22	18·68	6·41	
5	45·56	26·95	27·49	7·78	$2 HgCl_2 . y(NH_4)_2Cl_2 . (1-y) K_2Cl_2 . 2 H_2O$
6	42·48	7·20	50·32	11·07	
7	42·34	0·0	57·66	12·18	

3. The Solid Phases:

$HgCl_2$ and $9 HgCl_2 \cdot (NH_4)_2Cl_2$.

The double salt, $9 HgCl_2 \cdot (NH_4)_2Cl_2$, does not form any solid solution. The corresponding potassium salt does not exist even in solid solution. The results are given in Tables 5 and 6.

Table 5.

Nr.	Liquid solution.				Solid phases.			
	$HgCl_2$	$(NH_4)_2Cl_2$	K_2Cl_2	H_2O	$HgCl_2$	$(NH_4)_2Cl_2$	K_2Cl_2	H_2O
1	15·63	1·60	0·0	82·77	—	—	—	—
2	16·11	1·56	0·18	82·15	93·64	1·44	—	5·02
3	16·64	1·47	0·47	81·42	90·26	2·53	0·02	7·19
4	17·00	1·44	0·61	80·95	87·84	2·70	0·03	9·43
5	18·16	1·40	0·94	79·50	94·08	1·45	0·08	4·37
6	19·24	1·23	1·44	78·09	88·54	3·19	0·15	8·12
7	21·56	1·16	2·03	75·25	75·05	2·50	0·38	22·09
8	23·54	0·94	2·85	72·67	96·35	0·84	0·12	2·69
9	26·20	0·80	3·64	69·36	93·65	2·53	0·52	3·30
10	26·73	0·76	3·86	68·65	85·46	2·13	3·04	9·37

Table 6.

No.	Liquid solution				Solid phases
	X	*Y*	100 − *X* − *Y*	*m*	
1	79·43	20·57	—	63·38	
2	79·02	19·44	1·54	60·73	
3	78·42	17·58	4·00	57·87	
4	78·11	16·82	5·07	56·07	$HgCl_2$
5	77·56	15·14	7·30	51·19	and
6	77·03	12·50	10·47	47·12	
7	76·46	10·40	13·14	40·22	$9 HgCl_2(NH_4)_2Cl_2$
8	75·64	7·68	16·68	35·12	
9	75·19	5·80	19·01	30·00	
10	74·88	5·45	19·67	28·99	

In Fig. 4, the solubility is represented by the curve EF, the points, C and D, representing the solid phases of the definite compounds, respectively. The solution at the point F is in equilibrium with another solid phase besides the two, namely a solid solution of the type, $4\,HgCl_2 \,.\, y(NH_4)_2Cl_2 \,.\, (1-y)\,K_2Cl_2 \,.\, 4\,H_2O$.

4. The solid phases:

$$HgCl_2 \tag{1}$$

and

$$4\,HgCl_2 \,.\, y(NH_4)_2Cl_2(1-y)\,K_2Cl_2 \,.\, 4\,H_2O. \tag{2}$$

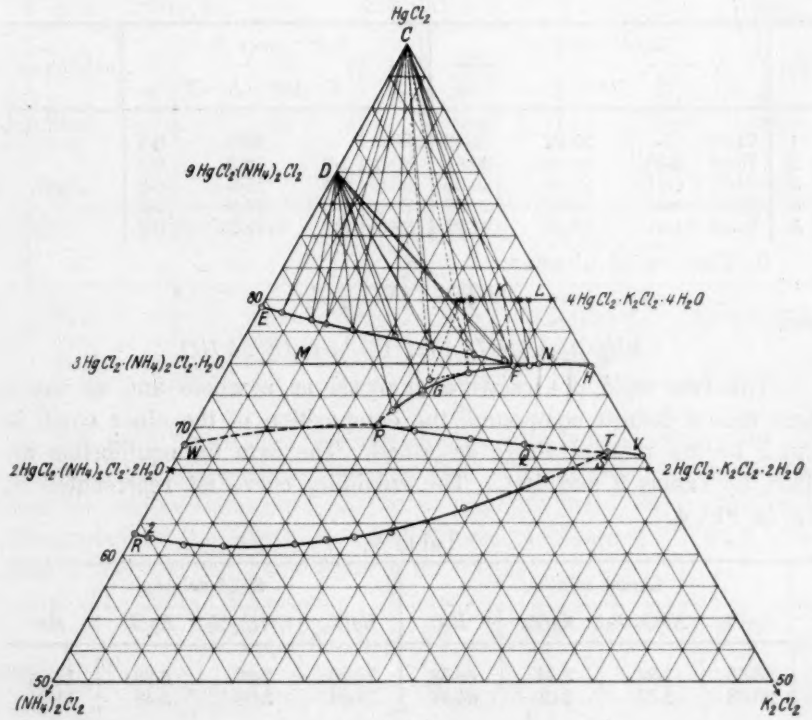


Fig. 4.

The results are given in Tables 7 and 8 graphycally represented in Fig. 4. The liquid solutions are represented by the curve FH and the solid solutions by the straight line KL. The extension of HF to G represents a metastable equilibrium and is denoted by a dotted line.

Table 7.

No.	Liquid solution				Solid phase (2)				Solid phase (1)			
	$HgCl_2$	$(NH_4)_2Cl_2$	K_2Cl_2	H_2O	$HgCl_2$	$(NH_4)_2Cl_2$	K_2Cl_2	H_2O	$HgCl_2$	$(NH_4)_2Cl_2$	K_2Cl_2	H_2O
1	25·12	0·0	4·66	70·22	—	—	—	—	—	—	—	—
2	25·75	0·47	4·05	69·73	78·78	0·49	6·73	14·00	—	—	—	—
3	25·68	0·56	3·97	69·79	79·42	0·80	8·37	11·41	98·77	0·01	0·03	1·19
4	27·85	1·31	3·47	67·37	81·70	1·54	5·07	11·69	99·19	0·12	0·39	0·30
5	29·23	1·85	3·15	65·77	75·69	2·32	6·60	15·39	98·45	0·16	0·31	1·08

Table 8.

No.	Liquid solution				Solid phase (2)				Solid phase (1)
	X	Y	$100-X-Y$	m	X	Y	$100-X-Y$	m	
1	74·74	—	25·26	31·49	80·0	—	20·0	0·8	
2	75·02	3·50	21·48	30·61	80·0	1·7	18·3	0·8	
3	74·84	4·11	21·05	30·65	80·0	2·4	17·6	0·8	$HgCl_2$
4	74·29	8·84	16·87	27·08	80·0	6·0	14·0	0·8	
5	73·69	11·84	14·48	24·99	80·0	6·3	12·7	0·8	

5. The solid phases:

$$9\,HgCl_2\,.\,(NH_4)_2Cl_2$$

and

$$4\,HgCl_2\,.\,y(NH_4)_2Cl_2\,.\,(1-y)K_2Cl_2\,.\,4\,HO.$$

The two solid phases were analysed as a whole and as one ot them was a definite compound, the composition of the other could be found by the method above described. The data for equilibrium are given in Tables 9 and 10[1]). The solubility curve ist represented by *FP* in Fig. 4.

Table 9.

No.	Liquid solution				Solid solution			
	$HgCl_2$	$(NH_4)_2Cl_2$	K_2Cl_2	H_2O	$HgCl_2$	$(NH_4)_2Cl_2$	K_2Cl_2	H_2O
1	28·55	1·94	3·14	66·38	78·06	2·57	6·23	13·14
2	29·98	2·57	3·01	64·44	79·54	3·04	5·48	11·94

Table 10.

No.	Liquid solution				Solid solution			
	X	Y	$100-X-X$	m	X	Y	$100-X-Y$	m
1	72·90	12·56	14·54	25·54	80·0	5·6	14·4	0·8
2	71·41	15·53	13·06	23·13	80·0	6·5	13·5	0·8

[1]) In these tables the definite compound is omitted.

6. The Solid Phases:

$$4\,HgCl_2 \,.\, x(NH_4)Cl_2 \,.\, (1-x)\,K_2Cl_2 \,.\, 4\,H_2O \qquad \text{(I)}$$

and

$$3\,HgCl_2 \,.\, y(NH_4)_2Cl_2 \,.\, (1-y)\,K_2Cl_2 \,.\, H_2O. \qquad \text{(II)}$$

In this case, the two kinds of the solid phase were impossible to be separated from each other and the residues were analysed only to ascertain their nature. The results are given in Tables 11 and 12 and in Fig. 4.

Table 11.

No.	Liquid solution				Solid phases			
	$HgCl_2$	$(NH_4)_2Cl_2$	K_2Cl_2	H_2O	$HgCl_2$	$(NH_4)_2Cl_2$	K_2Cl_2	H_2O
1	31·74	3·07	3·14	62·05	76·99	3·55	6·31	13·15
2	29·96	2·52	3·60	63·92	80·63	3·76	9·17	6·44
3	28·24	1·81	4·42	65·53	74·71	2·53	9·41	13·35
4	27·36	1·21	5·20	66·23	74·47	1·74	9·99	13·80

Table 12.

No.	Liquid solution				Solid phases
	X	Y	$100-X-Y$	m	
1	70·15	17·20	12·65	20·67	$4\,HgCl_2 \,.\, x(NH_4)_2Cl_2 \,.\, (1-x)\,K_2Cl_2 \,.\, 4\,H_2O$
2	69·82	14·89	15·29	22·45	and
3	69·07	11·25	19·68	24·16	
4	68·58	7·69	23·73	25·02	$3\,HgCl_2 \,.\, y(NH_4)_2Cl_2 \,.\, (1-y)\,K_2Cl_2 \,.\, H_2O$

The solid phase (I) is represented by an extension of the line KL and the solid phase (II) by the line MN. The terminal points of these lines for this system could not be determined yet. The solubility is represented by the curve PQ which intersects the curve FP at P. The point P has not yet been directly determined.

7. The Solid Phases:

$$3\,HgCl_2 \,.\, x(NH_4)_2Cl_2 \,.\, (1-x)\,K_2Cl_2 \,.\, H_2O \qquad \text{(I)}$$

and

$$2\,HgCl_2 \,.\, y(NH_4)_2Cl_2 \,.\, (1-y)\,K_2Cl_2 \,.\, H_2O \qquad \text{(II)}$$

In this case also the two kinds of the solid phases could not be separated from each other. The results are given in Tables 13 and 14 and in Fig. 4.

The double salt, $3\,HgCl_2 \,.\, (NH_4)_2Cl_2H_2O$, dissolves the corresponding potassium salt only very slightly and the double salt, $3\,HgCl_2 \,.\, K_2Cl_2 \,.\, H_2O$, does not exist at all. The solid solutions of the two double salts are, however, formed to a wide extent in the middle part

Table 13.

No.	Liquid solution				Solid phases			
	$HgCl_2$	$(NH_4)_2Cl_2$	K_2Cl_2	H_2O	$HgCl_2$	$(NH_4)_2Cl_2$	K_2Cl_2	H_2O
1	53·06	13·00	0·0	33·94	79·16	12·84	0·0	8·00
2	53·84	12·96	0·52	32·68	82·43	11·67	0·69	5·21
3	51·88	12·47	0·56	35·09	83·17	10·26	2·51	4·06
4	47·96	11·00	1·72	39·32	77·51	9·82	6·74	5·93
5	42·92	9·09	2·63	45·36	80·70	7·27	7·37	4·66
6	36·17	6·48	3·75	53·60	74·41	5·49	9·73	10·37
7	33·95	5·51	4·13	56·41	76·08	4·83	10·19	8·90
8	32·63	4·87	4·47	58·03	70·20	5.29	11·63	12·88
9	30·94	4·05	4·66	60·35	77·88	4·06	9·71	8·35
10	28·23	2·52	5·31	63·94	78·40	2·92	11·97	6·71
11	26·60	1·27	5·85	66·28	72·07	1·50	14·34	12·09

Table 14.

No.	Liquid solution				Solid phases
	X	Y	$100-X-Y$	m	
1	61·65	38·35	0·0	5·94	
2	61·40	37·52	1·08	5·62	
3	61·35	37·44	1·21	6·26	$3\,HgCl_2x(NH_4)_2Cl_2\,.\,(1-x)K_2Cl_2\,.\,H_2O$
4	60·70	35·33	3·97	7·50	and
5	60·64	32·59	6·77	9·66	
6	60·87	27·64	11·49	13·59	$2\,HgCl_2\,.\,y(NH_4)_2Cl_2\,.\,(1-y)K_2Cl_2\,.\,2H_2O$
7	61·21	25·22	13·57	15·33	
8	61·44	23·24	15·32	16·47	
9	61·82	20·53	17·65	18·32	
10	63·72	14·45	21·83	21·75	
11	65·90	7·71	26·39	24·75	

of the diagramm. The point 2 which lies approximately on the curve RS seems to be a transition point and was found to be in equilibrium with the two mutually saturated solid solutions of the type (I) besides the solid solution (II).

The solubility curve RS intersects the curve PQ at S. The solution at S is also in equilibrium with another solid solution,

$$4\,HgCl_2\,.\,x(NH_4)_2Cl_2(1-x)K_2Cl_2\,.\,4\,H_2O.$$

The direct determination of the point S is now in progress.

8. The Solid Phases:

$$4\,HgCl_2x(NH_4)_2Cl_2\,.\,(1-x)K_2Cl_2\,.\,4\,H_2O$$

and

$$2\,HgCl_2\,.\,y(NH_4)_2Cl_2(1-y)K_2Cl_2\,.\,2\,H_2O.$$

In this case also the two kinds of solid solutions could not be separated from each other. The results are given in Tables 15 and 16 and in Fig. 4.

Table 15.

No.	Liquid solution				Solid phases			
	$HgCl_2$	$(NH_4)_2Cl_2$	K_2Cl_2	H_2O	$HgCl_2$	$(NH_4)_2Cl_2$	K_2Cl_2	H_2O
1	25·38	0·0	6·67	67·95	69·50	0·0	15·46	15·04
2	26·09	0·37	6·22	67·32	72·27	0·49	12·07	15·17

Table 16.

No.	Liquid solution				Solid plases
1	67·64	0·0	32·36	27·29	$4\,HgCl_2.x(NH_4)_2Cl_2.(1-x)K_2Cl_2.4\,H_2O$ and
2	68·08	2·42	29·50	26·44	$2\,HgCl_2.y(NH_4)_2Cl_2.(1-y)K_2Cl_2.2\,H_2O$

The solubility curve VT meets the other two curves PS and RS at this point of intersection S, and the solution denoted by S is in equilibrium with the three solid solutions,

$$4\,HgCl_2.x(NH_4)_2Cl_2.(1-x)K_2Cl_2.4\,H_2O,$$

$$2\,HgCl_2.y(NH_4)_2Cl_2.(1-y)K_2Cl_2.2\,H_2O$$

and

$$3\,HgCl_2.z(NH_4)_2Cl_2.(1-z)K_2Cl_2.H_2O.$$

9. The Solid Phases:

$9\,HgCl_2.(NH_4)_2Cl_2$ and $3\,HgCl_2.x(NH_4)_2Cl_2.(1-x)K_2Cl_2.H_2O$.

About this system only one of the end points has been determined and the result is given in Tables 17 and 18 and in Fig. 4.

Table 17.

Liquid solution				Solid phases			
$HgCl_2$	$(NH_4)_2Cl_2$	K_2Cl_2	H_2O	$HgCl_2$	$(NH_4)_2Cl^2$	K_2Cl_2	H_2O
68·60	8·53	0·0	44·16	85·42	9·24	0·0	5·34

Table 18.

Liquid solution				Solid phases
x	y	$100-x-y$	m	
68·60	31·40	0·0	9·65	$9\,HgCl_2.(NH_4)_2Cl_2$ and $3\,HgCl_2.(NH_4)_2Cl_2.H_2O$

From the preliminary experiments the course of the solubility curve may be assumed to be one like *WP*. The experiments for the determination of this solubility curve is now in progress.

Summary.

The equilibria of the system consisting of mercuric chloride, ammonium chloride, potassium chloride and water have been studied at 25·0°. Among these components the following double salts and solid solutions have been found and the conditions for their existence under solutions have been determined:

$HgCl_2 . KCl . H_2O$,	$HgCl_2 . NH_4Cl . H_2O$,	$HgCl_2 . (K, NH_4)Cl . H_2O$ (complete),
$HgCl_2 . 2KCl . H_2O$,	$HgCl_2 . 2NH_4Cl . H_2O$,	$HgCl_2 . 2(K, NH_4)Cl . H_2O$ (complete),
$2HgCl_2 . KCl . 2H_2O$,	—	$2HgCl_2 . (K, NH_4)Cl . 2H_2O$ (a gab),
—	$3HgCl_2 . 2NH_4Cl . H_2O$,	$3HgCl_2 . 2(K, NH_4)Cl . H_2O$ (gaps),
—	$9HgCl_2 . 2NH_4Cl$,	—
—	—	$(K, NH_4)Cl$ (a gap).

Laboratory for Physical Chemistry, Chemical Institute,
Kyoto, Imperial University.

Automatische Gasanalyse.

Von

Leo Löwenstein.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 28. 5. 24.)

In der Technik ist es oft notwendig, geringe Mengen von brennbaren Gasen wie Wasserstoff, Methan usw. in einem Überschuss von Sauerstoff oder auch geringe Mengen von Sauerstoff im Überschuss jener Gase zu bestimmen. Das geschieht bekanntlich vermittelst Erhitzung der Gasgemische und Feststellung des durch die Verbrennung entstandenen Wassers.

Ich fand, dass diese Bestimmung sich besonders einfach so durchführen lässt, dass man nach der Verbrennung die Gase durch einen Feuchtigkeitsmesser, etwa ein Haarhygrometer, leitet. Der von diesem angegebene Feuchtigkeitsgrad ist unter Berücksichtigung der Temperatur des Hygrometers proportional dem Gehalt des untersuchten Gasgemisches an Wasserstoff, Wasserstoffverbindungen, bzw. an Sauerstoff.

Diese Bestimmung wird noch wesentlich vereinfacht, wenn die Temperatur der den Feuchtigkeitsmesser durchströmenden Gase konstant gehalten wird. In diesem Falle kann die Skala gleich die Gehalte an dem betreffenden Gas angeben. Zur Herstellung einer solchen Temperaturkonstanz wird z. B. das Gas aus dem Verbrennungsraum durch eine Rohrspirale geführt (siehe Fig. 1), die in einer Flüssigkeit von geeignetem Siedepunkt liegt. Die Gase erhalten die Flüssigkeit dauernd am Sieden und haben deren Temperatur angenommen, wenn sie aus der Spirale in den Feuchtigkeitsmesser eintreten. Für die verschiedenen Fälle kommen auch verschiedene Temperaturen, also

verschiedene Flüssigkeiten in Frage. Wenn es sich z. B. bei der Herstellung von elektrolytischem Wasserstoff und Sauerstoff um die Anzeige geringer Mengen des einen Gases im Überschuss des andern handelt, ist Äther zweckmässig. Bei der Anzeige von Methan gemäss der Gleichung

$$CH_4 + 2\,O_2 = 2\,H_2O + CO_2$$

kann auch Wasser als Siedeflüssigkeit verwandt werden. Der Apparat wird in diesem Falle in einer Grubenlampe angebracht, deren Flamme die Verbrennungsröhre heizt.

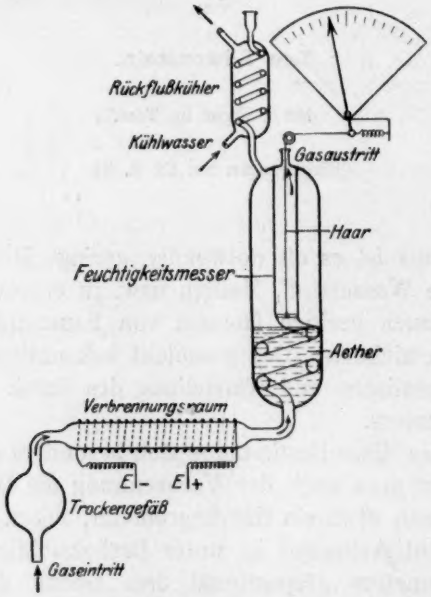


Fig. 1.

Vorstehendes Verfahren, das eine sehr genaue und zuverlässige automatische ständige Angabe, Registrierung und Alarmierung gestattet, habe ich vor dem Kriege gefunden. Es wurde zum ersten Male während des Krieges von Herrn Prof. Nernst angewandt und im physikalisch-chemischen Institut der Berliner Universität durch Herrn Prof. Volmer ausgearbeitet, als es sich darum handelte, den Wasserstoff für die Luftschiffe auf Sauerstoffgehalt zu kontrollieren.

Berlin-Lichterfelde, Karlstrasse 80.
27. Mai 1924.

Über die Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in der Knallgasflamme.

Von

E. H. Riesenfeld.

(Eingegangen am 6. 6. 24.)

Bisher nahm man allgemein an, dass man, wenn man Gase mit genügender Geschwindigkeit an erhitzten Flächen vorbeiströmen lässt, das der Temperatur der erhitzten Fläche entsprechende Gleichgewicht bestimmen kann, vorausgesetzt, dass das Gas erstens die Temperatur der erhitzten Fläche annimmt und zweitens so schnell abgekühlt wird, dass sich das Gleichgewicht in der Abkühlungszeit nicht mehr verschiebt. Es ist dies die von Nernst ausgebildete, aus der bekannten Versuchsanordnung der Devilleschen heisskalten Röhre hervorgegangene Durchströmungsmethode[1]). Auf die vielseitige Anwendbarkeit dieser Methode hat Nernst zum erstenmal hingewiesen, der sie auch z. B. zur Bestimmnng des Stickoxydgleichgewichtes benutzte[2]). Es ist bekannt, dass man nach dieser Methode leicht Werte erhalten kann, die unterhalb der Gleichgewichtswerte liegen, nämlich immer dann, wenn die oben genannten zwei Bedingungen nicht innegehalten werden. Man glaubte aber, dass man niemals zu Werten kommen kann, welche über den wahren Gleichgewichtswerten liegen.

Versuchsanordnungen dieser Art wurden nun auch benutzt, um das Ozongleichgewicht bei hohen Temperaturen zu bestimmen. Franz Fischer[3]) z. B. blies Sauerstoff mit grosser Strömungsgeschwindigkeit gegen einen weissglühenden Oxydstift und v. Wartenberg[4]) leitete

[1]) Nernst, Theoretische Chemie, 8. Aufl., S. 758, Stuttgart 1921.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **49**, 213 (1906).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2563 (1906).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 2192 (1920).

ein Wasserstoff-Sauerstoffgemisch durch eine mittels Knallgasgebläse von aussen erhitzte Quarzkapillare, in der es unmittelbar nach der Erhitzungsstelle durch Wasserkühlung auf nahezu Zimmertemperatur abgekühlt wurde. Sowohl Fischer wie v. Wartenberg erhielten hierbei Ozonkonzentrationen, welche weit über den Gleichgewichtskonzentrationen liegen.

Die Gleichgewichtskonzentration des Ozons in Sauerstoff von Atmosphärendruck bei Temperaturen zwischen 1000° und 4000° hatte ich [1]) nach dem Nernstschen Wärmetheorem berechnet, wobei ich für die Dissoziationswärme des Sauerstoffs den von Born-Gerlach vorgeschlagenen Wert von 80000 cal. benutzt hatte. Dabei hatte ich gefunden, dass der Maximaldruck $1{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$ Atmosphären beträgt und bei etwa 3500° erreicht wird. Bei höheren Temperaturen nimmt der Partialdruck des Ozons wieder ab. Durch Explosionsversuche mit hochkonzentrierten Ozon-Sauerstoffgemischen wurde, soweit die nicht sehr genaue Methode dies gestattete, diese Berechnung bestätigt. Setzt man, wie es heute wahrscheinlicher ist, die Dissoziationswärme des Sauerstoffs 40000 cal. höher an, so erhält man für die Maximalkonzentration des Ozons einen etwas höheren Wert, doch fallen immer noch die berechneten Werte mit den nach der Explosionsmethode gefundenen innerhalb der möglichen Fehlergrenzen zusammen.

Wenn Franz Fischer am glühenden Oxydstift bei 2000° an Stelle der berechneten 10^{-6} experimentell 10^{-3} Atmosphären gefunden hat, und v. Wartenberg bei 1000° an Stelle der berechneten 10^{-9} experimentell 10^{-6} Atmosphären erhielt, so sind dies also „Übergleichgewichskonzentrationen", deren Entstehung man durch eine Zusatzhypothese erklären muss.

Die Bildung des Ozons am glühenden Nernststift hat man in folgender Weise gedeutet. Durch die Elektronenemission des glühenden Oxydstiftes wird das umgebende Gas ionisiert. Die so gebildeten Sauerstoffionen stossen mit Sauerstoffmolekülen zusammen und vereinigen sich mit ihnen zu Ozon. Die Bildung des Ozons am Nernststift beruht darnach auf dem gleichen Vorgang wie die in der Siemensröhre.

Um die Übergleichgewichtskonzentration des Ozons bei der Knallgasverbrennung zu erklären, nahm v. Wartenberg an, dass dieselbe auf dem Umwege über das Wasserstoffsuperoxyd erfolgt. Als Primär-

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **133**, 245 (1924).

vorgang bei der Verbrennung nahm er in bekannter Weise die Wasserstoffsuperoxydbildung an:

$$H_2 + O_2 = H_2O_2.$$

Die bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds:

$$H_2O_2 = H_2O + O$$

gebildeten Sauerstoffatome vereinigten sich mit molekularem Sauerstoff zu Ozon. Diese Auffassung erscheint mir nach den folgenden Versuchen unwahrscheinlich.

Versuchsanordnung.

Die Knallgasflamme sass am Ende einer Kapillare, aus der Wasserstoff in Sauerstoff oder Sauerstoff in Wasserstoff einströmte. Es wurden hierzu feine Quarzkapillaren von 0·2 bis 0·4 mm innerem Durchmesser benutzt, so dass der Durchmesser der die Flamme bildenden Kugelkalotte im Höchstfall 400 μ betrug. Die so erhaltene Mikroflamme gestattete eine schnellere Entfernung der Reaktionsprodukte aus der heissen Zone, so dass die bei diesen Versuchen erhaltenen Übergleichgewichtswerte noch über den von v. Wartenberg beobachteten lagen.

Die zur Verbrennung kommenden Gase, Wasserstoff und Sauerstoff, wurden Stahlflaschen entnommen und aus diesen in etwa 5 Liter fassende Glasflaschen übergefüllt, die als Gasometer dienten. Diese waren seitlich mit einem Papierstreifen versehen und geeicht, so dass man den Gasinhalt der Flaschen jeweils ablesen konnte. Aus diesen Vorratsbehältern strömten die Gase durch Strömungsmesser, die zum Einregulieren der Strömungsgeschwindigkeit dienten, in Trockentürme, die mit Calciumchlorid gefüllt waren, durch mit Phosphorpentoxyd gefüllte Trockenröhren und schliesslich durch einen besonders konstruierten Hahn zu dem Verbrennungsgefäss[1]). Dasselbe war so gebaut, dass die Verbrennungsgase zwischen zwei Wasserkühlern in einem etwa 2 mm breiten Ring etwa 30 cm hoch anstiegen.

Hierbei kondensierte sich, wie durch Kontrollversuche nachgewiesen wurde, alles gebildete Wasser und Wasserstoffsuperoxyd und floss in ein Vorratsgefäss, aus dem es nach Beendigung der Versuche entnom-

[1]) Die Quarzkapillaren sowie den Gasregulierhahn verdanke ich Herrn Prof. Benedicks-Stockholm, der mir auch beim Bau der Glasapparatur behilflich war, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche. Die genaue Beschreibung und Zeichnung der recht komplizierten Versuchsanordnung erfolgt in einer demnächst erscheinenden, ausführlicheren Veröffentlichung. In derselben werden auch die Versuchsergebnisse ausführlicher wiedergegeben werden, von denen die hier mitgeteilten nur ein kleiner Auszug sind.

men werden konnte. Die permanenten Gase strömten durch ein mit Jodkaliumlösung beschicktes Zehnkugelrohr. Schon die ersten Kugeln reichten zur Absorption des gebildeten Ozons vollkommen aus, so dass in den letzten Kugeln kein Ozon mehr nachgewiesen werden konnte.

Die zur Reaktion kommenden Gasvolumina wurden aus dem Anstieg der Sperrflüssigkeit in den Gasometern bestimmt; die bei der Verbrennung entstehende Wassermenge wurde aus der Menge der Reaktionsgase berechnet. Hierbei wurde die Dissoziation des Wassers vernachlässigt. Die gebildete Menge Wasserstoffsuperoxyd wurde durch Titration der im Vorratsgefäss angesammelten Flüssigkeit mit Permanganat und die gebildete Ozonmenge durch Titration des im Kugelrohr ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat ermittelt.

Ergebnisse.

Was die Abhängigkeit der Ozon- und Wasserstoffsuperoxydausbeute von der Flammentemperatur, der Abkühlungsgeschwindigkeit usw. anlangt, so konnten die Ergebnisse v. Wartenbergs im wesentlichen bestätigt werden. Die kleine Dimensionierung der Flamme erlaubte, wie schon gesagt, eine bessere Abschreckung, und daher sind die beobachteten Partialdrucke an Ozon und Wasserstoffsuperoxyd grösser. Sie übertreffen die v. Wartenbergschen Zahlen bei Ozon um mehr als das sechsfache, bei Wasserstoffsuperoxyd um mehr als das zwanzigfache.

Besonders bemerkenswert ist die Abhängigkeit des Verhältnisses der Ozon- zur Wasserstoffsuperoxydausbeute von dem Verhältnis der Wasserstoff- und Sauerstoffkonzentration in der Flamme unter sonst gleichen Bedingungen. Diese Abhängigkeit ergibt sich aus den in der Tabelle 1 zusammengestellten Versuchsergebnissen. In der zweiten Spalte derselben sind die Liter des Wasserstoff-Sauerstoffgemisches angegeben, die stündlich zur Verbrennung gelangen. Die Volumina sind auf Normalbedingungen reduziert. In der dritten Spalte ist das Verhältnis der Konzentration von Wasserstoff zu Sauerstoff in dem zuströmenden Gase angeführt. Da zur Wasserbildung zwei Volumina Wasserstoff auf ein Volumen Sauerstoff erforderlich sind, so ist die Konzentration des Wasserstoffs durch 2 dividiert. Als Volumverhältnis 1 wird also das zur Wasserbildung theoretisch erforderliche bezeichnet. In der dritten und vierten Spalte sind die Partialdrucke an Ozon und Wasserstoffsuperoxyd im abströmenden Gasgemische wiedergegeben, gemessen in millionstel Atmosphären. Die letzte Spalte endlich enthält das Molverhältnis des gebildeten Ozons zu dem des gebildeten Wasserstoffsuperoxyds.

Tabelle 1.

Nr.	$\frac{\text{Liter}}{\text{Stunden}}$	$\frac{1/2\,H_2}{O_2}$	$p_{O_3} \cdot 10^{-6}$	$p_{H_2O_2} \cdot 10^{-6}$	Mol $\frac{O_3}{H_2O_2}$
28	0·62	0·157	18·8	20·35	0·923
27	0·70	0·213	14·35	23·42	0·610
25	0·69	0·392	5·02	14·55	0·345
26	0·54	0·617	3·46	13·10	0·264
44	5·85	1·112	0	38·0	0
38	5·92	3·05	0	244	0

Mit ansteigendem Partialdruck des Wasserstoffs nimmt das Molverhältnis des gebildeten Ozons zu dem des Wasserstoffsuperoxyds ab und erreicht den Wert Null, sobald das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff den theoretischen Wert 1 erreicht. Von da ab, also immer dann, wenn ein Überschuss von Wasserstoff vorhanden ist, bildet sich auch nicht mehr spurenweise Ozon, obwohl die gebildete Wasserstoffsuperoxydmenge in diesem Falle dauernd weiter ansteigt.

Diese Tatsache lässt es meines Erachtens als sehr unwahrscheinlich erscheinen, dass sich das Ozon in der Knallgasflamme auf dem Umweg über das Wasserstoffsuperoxyd bildet. Daher muss man die Übergleichgewichtskonzentration in diesem Falle in anderer Weise zu erklären suchen.

Entweder könnte man annehmen, dass auch in der Knallgasflamme genau wie am glühenden Nernststift die Ozonbildung durch Ionenstoss erfolgt. Darauf, dass in Flammengasen Ionisierung eintritt, hat schon Arrhenius[1]) hingewiesen. Durch die Strömung der Gase entstehen Ladungen und somit elektrische Felder, durch welche die Ionen voneinander entfernt werden. Eine Ozonbildung durch Ionenstoss kann also in der Bunsenflamme in der gleichen Weise wie am glühenden Nernststift oder in der Ozonröhre erfolgen. Qualitativ wäre daher eine nicht thermische Ozonbildung in der Knallgasflamme möglich. Ob diese Erklärung quantitativ ausreicht, um die über die Gleichgewichtskonzentration hinaus gebildeten Ozonmengen zu erklären, müsste erst nachgeprüft werden. Sie erscheint zunächst wenig wahrscheinlich.

Beruht die Ausbeuteerhöhung auf einer Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen den elektrisch neutralen Reaktionsteilnehmern, so muss man annehmen, dass der hierzu erforderliche Energiebetrag aus der Strömungsenergie der Gase genommen wird. Eine Überschlags-

[1]) Wied. Ann. d. Physik **42**, 18 (1891).

rechnung ergibt, dass die zur Verfügung stehende Energiemenge ausreicht. Eine bestimmte Annahme, in welcher Weise die Strömungs- in Reaktionsenergie umgesetzt wird, möchte ich aber nicht aufstellen.

Trifft letztere Erklärung zu, so sollte man ganz allgemein bei der Strömungsmethode, also auch dann, wenn man Sauerstoff durch eine auf eine kurze Strecke erhitzte Röhre leitet, zu Übergleichgewichtskonzentrationen kommen können. Derartige Versuche hat Herr Otsubo im hiesigen Institut auf meine Veranlassung ausgeführt. Er liess Sauerstoff durch eine auf Weissglut erhitzte und unmittelbar dahinter mit Wasser abgekühlte Quarzröhre strömen und konnte auch hierbei Ozonkonzentrationen feststellen, die weit über den Gleichgewichtskonzentrationen liegen. Die gleichen Betrachtungen, welche hier für den Fall des Ozons angeführt werden, kann man auch in vielen anderen Fällen anstellen, in welchen man nach der Durchströmungsmethode chemische Gleichgewichte bestimmt. Es besteht daher z. B. keine Gewissheit, ob nicht auch bei dem vorher genannten Falle der Bestimmung des Stickoxydgleichgewichtes die gefundenen Konzentrationen Übergleichgewichtskonzentrationen sind.

Eine weitere Folge dieser Beobachtungen ist, dass der Chemiker sich nicht mehr darauf verlassen kann, dass die Maximalkonzentration eines Stoffes, die er im günstigsten Falle erreichen kann, die durch den Nernstschen Wärmesatz vorausberechenbare ist. Es wäre vielmehr möglich, diese Gleichgewichtskonzentration durch geschickte Wahl der Versuchsanordnung um das vielfache zu überschreiten.

Was im besonderen die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds in der Knallgasflamme anlangt, so bin ich durchaus nicht überzeugt, dass dieselbe durch einen Zusammentritt von Wasserstoff- und Sauerstoffmolekülen stattfindet, dass also das Wasserstoffsuperoxyd das Intermediärprodukt ist, über welches die Wasserbildung erfolgt. Es ist sehr wohl möglich, dass sich das Wasserstoffsuperoxyd in der Knallgasflamme ganz ebenso wie in der Siemensröhre beim Zusammenstoss von Wasserstoffionen mit Wasserstoffmolekülen bildet. Es besteht ferner die Möglichkeit, dass dieser Stoff, ähnlich wie oben beim Ozon auseinandergesetzt, durch den Zusammenstoss von Wasserstoffatomen mit Sauerstoffmolekülen entsteht. Bisher ist es mir beim Wasserstoffsuperoxyd noch nicht gelungen, höhere als Gleichgewichtskonzentrationen zu erreichen.

Die Analogie des Wasserstoffsuperoxydgleichgewichtes mit dem Ozongleichgewicht lässt die Möglichkeit offen, dass auch in diesem Falle Übergleichgewichtskonzentrationen gefunden werden können.

Zusammenfassung.

1. Es wurde experimentell nachgewiesen, dass die Bildung von Ozon in der Knallgasflamme wahrscheinlich nicht über das Wasserstoffsuperoxyd, sondern direkt durch Stösse von Sauerstoffionen oder Sauerstoffatomen mit molekularem Sauerstoff erfolgt.

2. Am glühenden Nernststift, in der Knallgasflamme und in der Devilleschen Röhre kann man Ozonkonzentrationen erhalten, die viele Male oberhalb der bei irgend einer Temperatur möglichen Gleichgewichtskonzentration liegen, also Übergleichgewichtskonzentrationen sind.

3. Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in der Knallgasflamme erfolgt wahrscheinlich in der gleichen Weise wie die des Ozons, also durch Stösse von Sauerstoffionen oder Sauerstoffatomen mit molekularem Wasserstoff.

4. Da bei der Untersuchung des Ozongleichgewichtes Übergleichgewichtskonzentrationen gefunden wurden, so besteht die Möglichkeit, dass auch bei anderen nach der Durchströmungsmethode untersuchten Gleichgewichten, z. B. beim Stickoxyd, die hierbei gefundenen Konzentrationen z. T. Übergleichgewichtskonzentrationen sind.

Die vorliegende Arbeit wurde am Kungl. Vetenskapsakad. Nobelinstitut in Stockholm ausgeführt. Dem Direktor desselben, Herrn Prof. Svante Arrhenius, bin ich für die Überlassung der erforderlichen Hilfsmittel zu grossem Danke verpflichtet. Ebenso danke ich den Assistenten am physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin, mit welchen ich die Ergebnisse dieser Untersuchung mehrfach besprach, für ihre Beratung in theoretischen Fragen.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.